

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



TESIS

**OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA EN ACEROS QUE
CONTIENEN TITANIO Y BORO PARA APLICACIONES DE
ESTAMPADO EN CALIENTE**

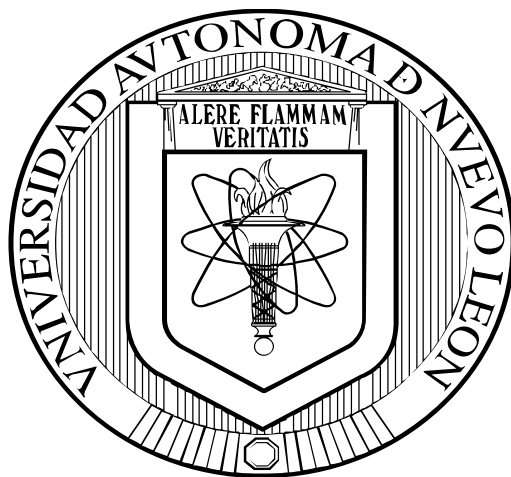
POR

JORGE LUIS GUTIÉRREZ PLATAS

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

AGOSTO 2015

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



TESIS

**OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA EN ACEROS QUE
CONTIENEN TITANIO Y BORO PARA APLICACIONES DE
ESTAMPADO EN CALIENTE**

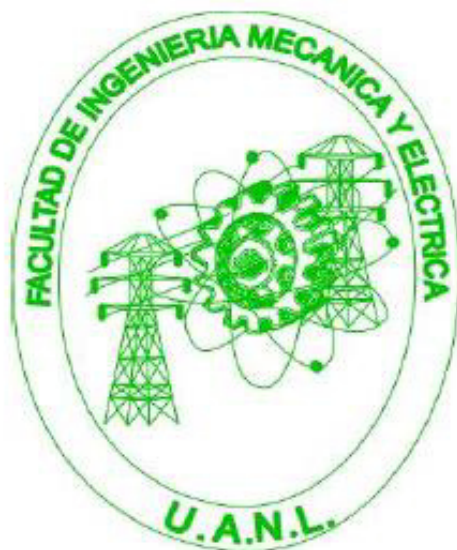
POR

JORGE LUIS GUTIÉRREZ PLATAS

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

AGOSTO 2015

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



TESIS

**OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA EN ACEROS QUE
CONTIENEN TITANIO Y BORO PARA APLICACIONES DE
ESTAMPADO EN CALIENTE**

POR

JORGE LUIS GUTIÉRREZ PLATAS

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

AGOSTO 2015

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA
SUBDIRECCION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de la tesis recomendamos que la tesis “Oxidación a alta temperatura en aceros que contiene titanio y boro para aplicaciones de estampado en caliente” realizada por el Ing. Jorge Luis Gutiérrez Platas sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales

El comité de tesis

Dr. Nelson F. Garza Montes de Oca
Asesor

Revisor
Dr. Rafael Cólás Ortiz

Revisor
Dr. Omar García Rincón

Vo. Bo

. Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirección de Estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garza N. L., Agosto de 2015

DEDICATORIA

En especial con todo mi cariño, admiración y respeto para ellos a mis padres Jorge Luis Gutiérrez y Olga Lidia Platas que han sido un apoyo incondicional a lo largo de mi vida y en la realización del presente trabajo y son un gran ejemplo a seguir.

A mi esposa el amor de mi vida Lluvia Esmeralda Rivera, por su apoyo incondicional en cada momento, y que me ha dado una gran bendición en mi vida.

A mis abuelos, hermanas y familiares que me dieron su apoyo

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma de Nuevo León y a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, por darme la oportunidad de llegar a esta etapa de mis estudios y apoyar mi desarrollo como profesional.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado, el cual es una motivación para el desarrollo de la investigación en México.

A la facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME) a la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) y al Centro de Innovación, investigación y desarrollo en Ingeniería y Tecnología por darme la oportunidad de llegar a esta etapa de mis estudios y apoyar mi desarrollo como profesional.

Al Dr. Nelson F. Garza Montes de Oca por ser un gran maestro al transmitirme sus conocimientos, dedicación, tiempo, paciencia, consejos sus enseñanzas además de motivarme en todo momento a seguir adelante y sobre todo de brindarme su amistad, el cual de debo todo mi respeto.

Al Dr. Omar García Rincón y al Dr. Rafael Colas Ortiz por el apoyo brindado durante el desarrollo de este proyecto, así como sus consejos y paciencia.

Al Dr. Francisco Aurelio Pérez González, por su apoyo en la realización del desarrollo de este proyecto, paciencia, consejos además de ser un gran amigo y compañero de trabajo.

A los compañeros del equipo de trabajo gracias por su compañerismo.

A todos los involucrados en la realización de este proyecto, muchas gracias.

INDICE

RESUMEN

CAPITULO 1	1
INTRODUCCION	1
ANTECEDENTES	4
2.1 Aceros de alta resistencia baja aleación.	4
2.2 Tratamiento térmico acero microaleados	5
2.3 Formación de óxidos a alta temperatura	6
2.4 Diagrama de Ellingham- Richardson	8
2.5 Defectos estructurales en óxidos metálicos	9
2.5.1 Oxido tipo “n”	10
2.5.2 Oxido tipo “p”	11
2.6 Ley de Fick	12
2.6.1 Difusión en óxidos y mecanismos de difusión.	13
2.6.2 Efecto Kirkendall	15
2.7 Cinéticas de oxidación	17
2.7.1 Crecimiento logarítmico	18
2.7.2 Crecimiento parabólico	19
2.7.3 Crecimiento lineal	19
2.8 Teoría de oxidación de Wagner de crecimiento parabólico	20
2.9 Oxidación del hierro	22
2.10 Oxidación del titanio	25
2.11 Oxidación del Boro	25
2.12 Oxidación Interna	26
2.13 Métodos de cuantificación de los óxidos.	27
2.14 Oxidación de acero microaleado con contenido de titanio y boro.	29

CAPITULO 3	30
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	30
3.1 Introducción	30
3.4 Obtención de muestras	32
3.5 Análisis químico	33
3.6 Caracterización microestructural de muestras.	34
3.6.1 Ensayos de dureza	34
3.7.1 Oxidación en aire seco en mufla	35
3.8 Análisis de los óxidos por medio de difracción de rayos-X	40
CAPITULO 4	41
RESULTADOS Y DISCUCION	41
4.1 Caracterización microestructural de los aceros	41
4.1.1 Microscopía óptica (MO)	41
4.2 Ensayo de Microdureza	42
4.3 Cinéticas de oxidación	43
4.3.1 Crecimientos de óxidos en atmosfera de aire seco	44
4.3.1.1 Caracterización superficial de los óxidos formados	48
4.3.1.2 Caracterización microestructural por difracción de rayos-X.	49
4.3.1.3 Caracterización microesructural por microscopia electrónica de barrido (MEB)	51
4.3.1.3.1 Acero 25TiBO oxidado a 800° C	51
4.3.1.3.2 Aceros 15B34 oxidado a 800°C	55
4.3.1.3.3 Acero 24TiBO oxidado a 800°C	59
4.3.1.3.4 Acero 25TiBO oxidado a 900° C	62
4.3.1.3.5 Acero 15B34 oxidado a 900°C	66
4.3.1.3.6 Acero 24TiBO oxidado a 900°C	70
4.6 Resultados de estudio de la cinética de decapado de aceros.	75
4.7 Topografía de la superficie de óxido	77
CAPITULO 5	80
CONCLUSIONES	80
5.1 Conclusiones	80
REFERENCIAS	82

BIBLIOGRAFIA	87
LISTA DE TABLAS	88
LISTA DE FIGURAS	89
APENDICE A	93
APENDICE B	95
APENDICE C	97
APENDICE D	103
APENDICE E	105

RESUMEN

En el presente trabajo se analiza el proceso de oxidación de tres aceros con distintos contenidos de titanio y boro con el propósito de determinar la rapidez de crecimiento de óxidos sobre la superficie de muestras fabricadas a partir de ellos durante proceso de deformación a alta temperatura. Las muestras se oxidaron a 800, 850 y 900° C las cuales son temperaturas que se utilizan en el proceso de estampado en caliente para la fabricación de muestras de geometría compleja con características metalúrgicas especiales como lo es el pilar B de vehículos automotores. Las muestras se expusieron a diferentes tiempos de oxidación utilizando aire seco como atmósfera oxidante. Se encontró que los tres tipos de aceros estudiados presentaron unas cinéticas de oxidación de tipo parabólico. Las fases de óxido encontradas durante la exposición del proceso de oxidación se caracterizaron por medio de microscopia óptica, microscopía electrónica de barrido, análisis de rayos-X. Se encontró que la capa de óxido formada depende de los elementos de aleación. Se presentan 3 fases de óxido hematita, Fe_2O_3 , magnetita, Fe_3O_4 y wüstita dopada FeMnO bajo las mismas condiciones los óxidos al aumentar la temperatura presenta mayor rapidez de oxidación.

CAPITULO 1

INTRODUCCION

En la actualidad el acero sigue siendo el metal más indispensable para un gran número de industrias, en especial la industria automotriz. El acero es laminado en caliente con el fin de reducir su espesor para producir formas geométricas más manejables. En el proceso de estampado en caliente o hot stamping, la cinta de acero proveniente de la banda producida en un molino de laminación en caliente se calienta a temperaturas entre los 800 y 950°C para después deformarla y enfriarla para producir una microestructura específica con una geometría compleja, pero bien definida [1]. El proceso de estampado en caliente presenta un problema primordial que es la oxidación a alta temperatura. Este fenómeno sucede debido a que la actividad entre el oxígeno y el metal se incrementa a alta temperatura y como producto de ésta, una capa de un compuesto cerámico se forma sobre la superficie del metal. Esta capa de óxido tiene que ser removida para aplicaciones posteriores ya sea por métodos mecánicos o químicos y, sin duda, afecta la calidad superficial de los productos de acero. Hoy en día la cinta de acero se somete a un estricto control de calidad y en un sin número de ocasiones, una gran cantidad de material es rechazado por no cumplir con los parámetros óptimos que permitan la utilización del material producido en procesos posteriores como el galvanizado o el pintado.

Los aceros muchas de las veces presentan la adición de pequeñas cantidades de otro tipo de elementos distintos al carbono y al hierro. Estos elementos se agregan para obtener o mejorar algunas características específicas para aplicaciones particulares tales como templabilidad, resistencia mecánica, dureza, resistencia al desgaste, soldabilidad, maquinabilidad. A este tipo de aleaciones de hierro y carbono con bajo contenido de elementos representativos se les denomina aceros HSLA con diferentes contenidos de B y Ti (High strength low alloys, HSLA). [2]

En este trabajo se determinará la rapidez de oxidación para determinar que acero presenta mayor oxidación en condiciones de temperatura similares a las del proceso de estampado en caliente. Además se compararán los diferentes espesores de óxido de acuerdo a las temperaturas que oscilan en el proceso de estampado en caliente (800 C, 850 C y 900° C), mediante el estudio de la cinéticas de oxidación se analizará que composición química de acero es la más susceptible al fenómeno de oxidación de acuerdo con los contenidos de los elementos de aleación para cada una de las tres composiciones de acero.

1.1 Hipótesis

La presencia de los elementos titanio y boro modifica el comportamiento de oxidación a alta temperatura en acero de grado automotriz a temperaturas similares a las experimentadas durante el proceso de estampado en caliente. La presencia de estos elementos afecta las variables como, la velocidad de oxidación, la composición química de la capa de óxido que crece en la superficie y, la calidad de la superficie de los aceros después de otras operaciones de procesamiento tales como prácticas de decapado.

1.2 Objetivo general

Estudiar la influencia de la presencia de titanio y boro en el comportamiento de oxidación a alta temperatura de aceros para aplicaciones de estampado en caliente.

1.3 Objetivo particular

1. Analizar la cinética de formación y crecimiento de óxidos formados a altas temperaturas.
2. Determinar que acero presente mayor rapidez de oxidación en los aceros.
3. Definir si la presencia de los elementos titanio y boro modifican la composición química de los óxidos que se forman sobre los aceros a las temperaturas típicas del proceso de estampado en caliente.
4. Determinar las fases que componen dicho óxido, encontrar el contenido de titanio y boro afectan la rapidez de oxidación.
5. Analizar la rugosidad de la superficie en condiciones de trabajo similares al proceso de decapado para determinar la calidad superficial.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Aceros de alta resistencia baja aleación.

El acero convencional es acero dulce no aleado, laminado en frío y con bajo contenido en carbono. Gracias a este contenido bajo de carbono tiene buena características cuando se deforma por prensas, pero por lo contrario su límite elástico es demasiado bajo. Como es ilustra en la Figura 2.1 Este acero se utiliza en aplicaciones de baja responsabilidad estructural como en aletas, paneles de puertas, portones traseros, etc.

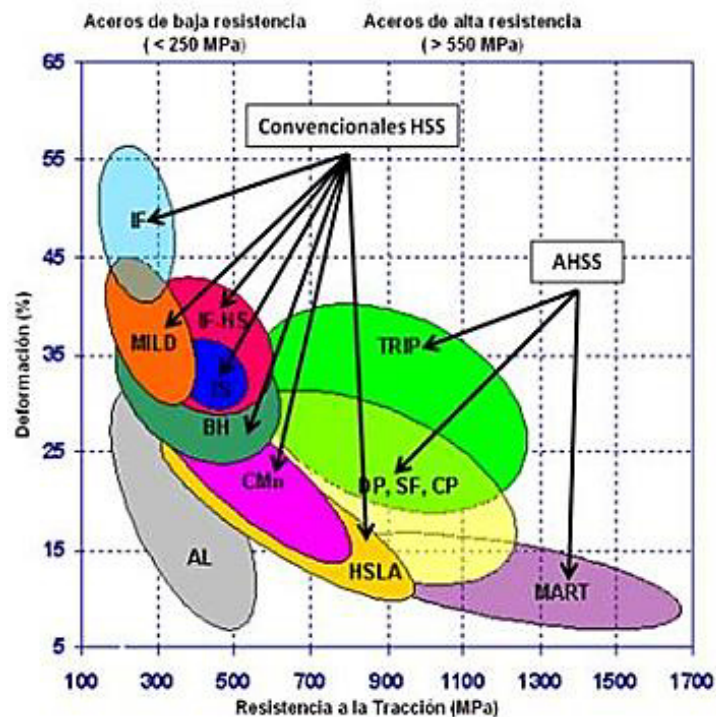


Figura 2.1 Comparación en aceros convencionales y aceros microaleados [7].

Los aceros microaleados son un tipo de aleación metálica que provee mejores propiedades mecánicas o mejor resistencia a la corrosión que los aceros convencionales. Los aceros microaleados difieren de otros aceros en que no son fabricados para cumplir una composición química específica sino para cumplir con propiedades mecánicas específicas. Presentan un contenido menor de carbono entre 0,05% y 0,25% en peso para mantener la conformabilidad. Sus propiedades de resistencia y dureza máxima las alcanzan al ser tratados térmicamente, sus aplicaciones principales en vehículos automotores son en bastidor, ruedas, guías de asiento, travesaños etc.

2.2 Tratamiento térmico acero microaleados

Debido a la deficientes propiedades mecánicas que presentan los aceros microaleados cuando incluyen un microestructura compuesta por ferrita y perlita, algunos procesos de conformado como el estampado en caliente o *hot stamping* tiene como objetivo desestabilizar térmicamente estas fases para lograr su transformación a martensita, la cual es una fase que presenta mejores propiedades mecánicas [3]. Este tratamiento térmico a alta temperatura favorece la homogeneidad y estabilidad de la microestructura mediante la aplicación de un enfriamiento acelerado al acero.

Típicamente el tratamiento térmico del acero microaleado consiste en elevar su temperatura hasta un valor que favorezca la presencia de la fase austenita y posteriormente enfriarla rápidamente con el fin de obtener una transformación que proporcione una estructura martensítica la cuales más dura y resistente [3]. En la Figura 2.2 se ilustra una ruta del proceso de formado a alta temperatura.

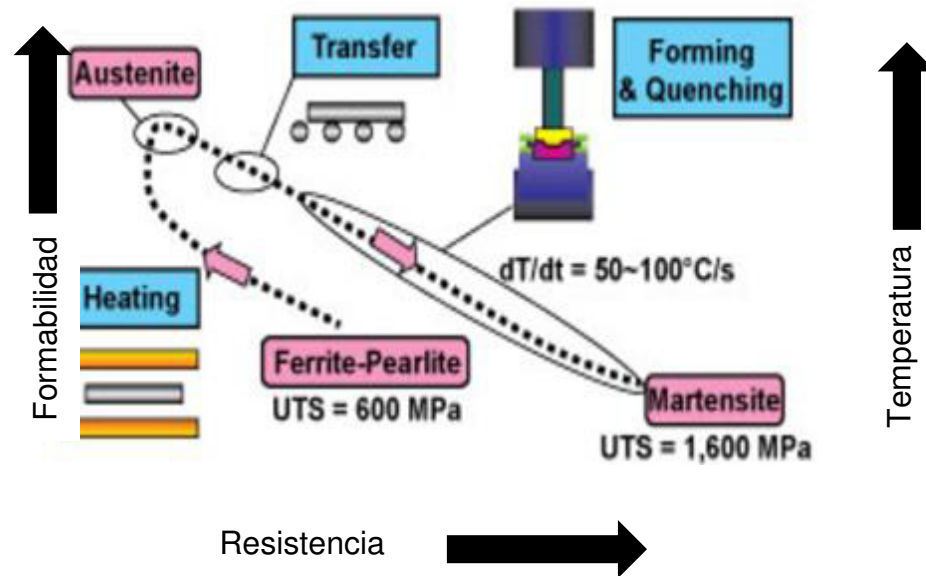


Figura 2.2 Proceso de estampado en caliente.

2.3 Formación de óxidos a alta temperatura

El crecimiento de óxidos sobre la superficie de metales puros y aleaciones se presenta preferentemente cuando estos son expuestos a temperaturas elevadas en presencia de atmósferas que contienen oxígeno puro o gases que contienen este elemento como lo son aire, vapor de agua, dióxido de carbono y dióxido de azufre [1,3].

Las reacciones de oxidación en metales expuestos a alta temperatura comienzan en la superficie del metal a través de 1) la adsorción de moléculas de oxígeno de la atmosfera, 2) nucleación de óxido en estas zonas, 3) la formación de una capa delgada de óxidos del metal base y 4) la formación de una capa estable. Estos pasos se ilustran en la Figura 2.3

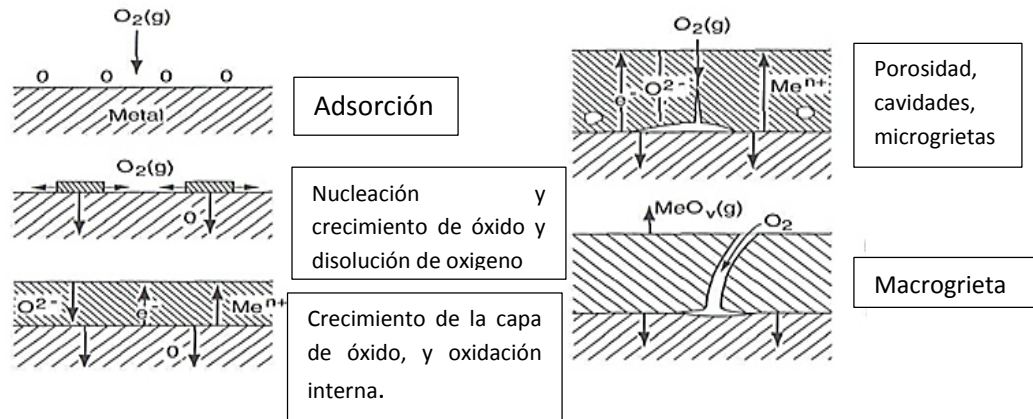
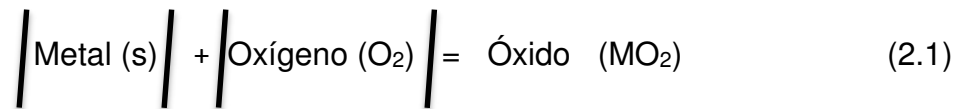


Figura 2.3 Etapas de la formación de óxidos a alta temperatura.

La reacción de oxidación entre el metal (M) y oxígeno (O_2) contenido en la atmósfera puede ser descrita mediante la ecuación 2.1 como:



Donde los subíndices s y g indican el estado físico de los elementos, sólido y gaseoso respectivamente. La reacción de oxidación será termodinámicamente posible si un óxido en la superficie está en equilibrio es decir, cuando la presión parcial de oxígeno en la atmosfera es mayor que la presente en el óxido formado.

La presión parcial de oxígeno, también conocida como presión de disociación del oxígeno en equilibrio con metal, es determinada por medio de la energía libre estándar de formación de óxido, ΔG , la cual es descrita por la siguiente expresión:

$$\Delta G^\circ = -RT \left(\frac{a_{MO_2}}{a_{PO_2}} \right) \quad (2.2)$$

Donde ΔG° es la energía libre de Gibbs, a_{MO_2} y a_M son las actividades del óxido y del metal (M) respectivamente y p_{O_2} la presión parcial del oxígeno. La actividad de los elementos en aleaciones está dada por $a_M = \gamma_M X_M$, donde γ_M y X_M son los coeficientes de activación y fracción molar respectivamente de M en la aleación. Considerando un comportamiento ideal, se le asigna el valor de unidad a γ_M , por lo tanto se obtiene de la ecuación (2.2)

$$\Delta G^\circ = RT \ln p_{O_2} \quad (2.3)$$

o en:

$$p(\text{O}_2) = \exp\left(\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) \quad (2.4)$$

La ecuación (2.4) permite determinar la presión parcial de oxígeno en equilibrio con el óxido desde la energía libre estándar de formación.

2.4 Diagrama de Ellingham- Richardson

Los diagramas de Ellingham-Richardson tienen como objetivo presentar datos termodinámicos importantes referentes a la formación de óxido en metales puros o en aleaciones. En la figura 2.4 se presenta un diagrama típico el cual muestra la variación de energía de formación estándar (ΔG°) del compuesto (óxido, sulfuro) contra su temperatura de formación y la presión parcial de la atmósfera en la cual ocurre la reacción. Este diagrama es utilizado para comparar la estabilidad relativa de óxidos para cada compuesto. El diagrama de Ellingham-Richardson presenta condiciones temperatura y presión parcial oxígeno a las cuales es posible la formación de óxido, este diagrama tiene una limitación, es decir, no toma en cuenta la cinética de crecimiento de óxido, presenta información referente a la posibilidad de que una cierta reacción ocurra o no.

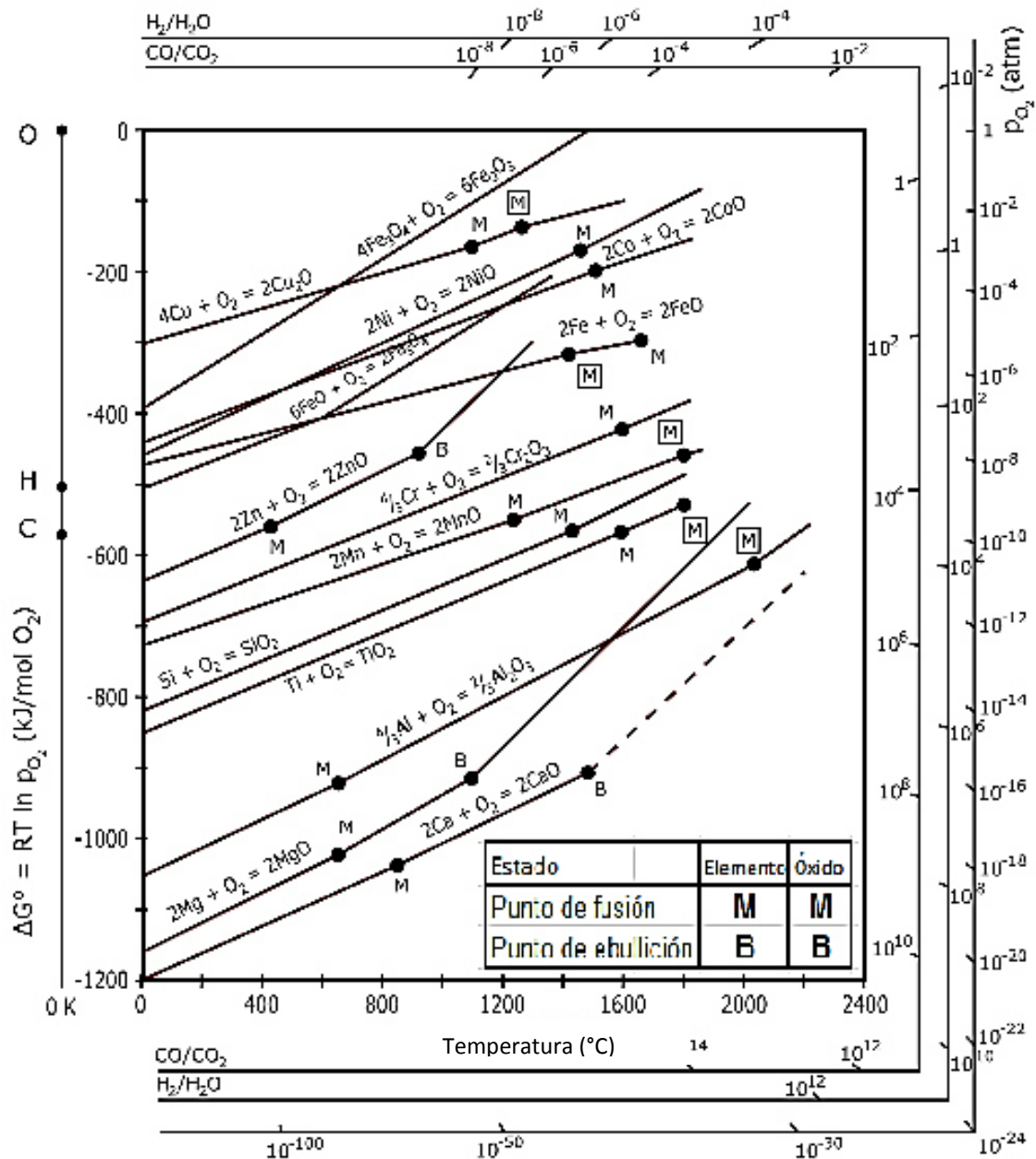


Figura 2.4 Diagrama Ellingham-Richardson para diversos óxidos en función de la temperatura [9].

2.5 Defectos estructurales en óxidos metálicos

Los compuestos no estequiométricos son aquellos que no presentan proporciones equilibradas de sus componentes. Un compuesto no estequiométrico es considerado un material semiconductor debido a que presenta alta conductividad tanto iónica como electrónica. Como el crecimiento de una capa de óxido se atribuye al movimiento de

los iones y electrones del metal y del oxígeno de la atmosfera a través de la capa inicial, una vez que es estable estos compuestos se consideran como semiconductores.

Según su comportamiento, los óxidos se dividen en dos clasificaciones: semiconductores positivos (tipo “p”) y semiconductores negativos (tipo “n”).

2.5.1 Óxido tipo “n”

Este tipo de óxidos son llamados semiconductores tipo “n” (-), se presentan de dos maneras por exceso metal debido a las vacancias de aniones presentes, y otro en caso por exceso de cationes en los sitios intersticiales de la celda unitaria.

Cuando existe un exceso de metal, la conducción ocurre mediante el movimiento de cationes sobre los sitios intersticiales y la conducción eléctrica por medio de la atracción del excedente de electrones excitados presentes en la banda de conducción. Cuando se incrementa la presión parcial de oxígeno la conducción se reduce [10].

Cuando existe un exceso de cationes, un número equivalente de electrones se colocan en los sitios intersticiales de la red debido a las vacancias de aniónicas en la red unitaria, por lo tanto, se favorece a la conducción de electrones por medio de estas vacancias aniónicas [10] y cuando existe un aumento en la presión parcial de oxígeno la conducción de los elemento se reduce.

Moore sugirió como mejor ejemplo de óxidos tipo “n” al óxido de berilio (BeO) debido al tamaño del ion el cual es menor en comparación del oxígeno, lo cual promueve una difusión intersticial en el óxido. [11]

Un ejemplo de óxidos tipo “n” es el óxido de zinc (ZnO) donde presenta los electrones libres y cationes intersticiales de Zn^{+2} . [10]

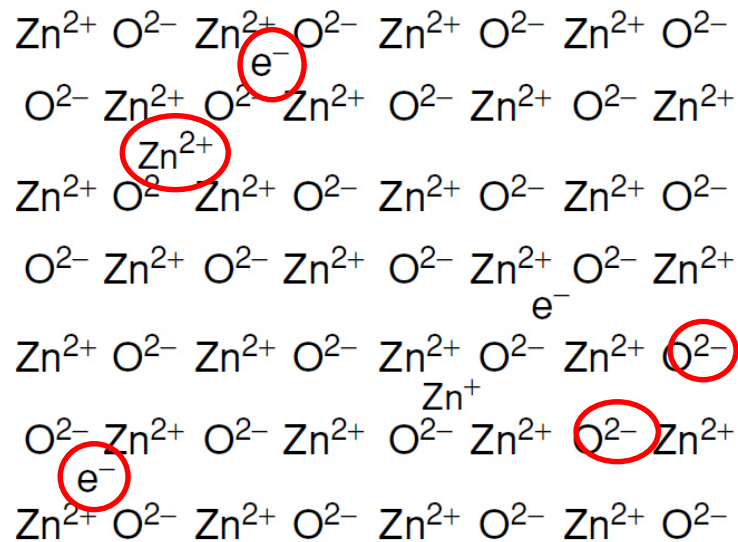


Figura 2.5 Óxido tipo “n” ejemplo óxido de zinc (ZnO) [10]

2.5.2 Óxido tipo “p”

Los óxidos tipo “p” pueden carecer de iones de metal o un exceso de iones de no metal (aniones), en este caso se puede considerar que tiene un exceso de oxígeno. Estos compuestos mantienen su neutralidad por medio de cationes que incrementan su estado de valencia favoreciendo la creación de vacancias, formando huecos o sitios altamente positivos.

Los óxidos semiconductores tipo “p” conducen electrones por medio de los huecos positivos. El número de iones con elementos con valencias más altas es igual al número de vacancias que estarán presentes en la red, considerando que los defectos en la red son los que determinan la conductividad electrónica.

La conductividad electrónica de un óxido tipo “p” depende de la presión parcial de oxígeno. Un exceso de oxígeno en la interfase óxido-gas favorece la creación de más vacancias en la red.

Un ejemplo utilizado para óxidos tipo “p” es el del óxido de níquel (NiO) el cual se ilustra en la Figura 2.6

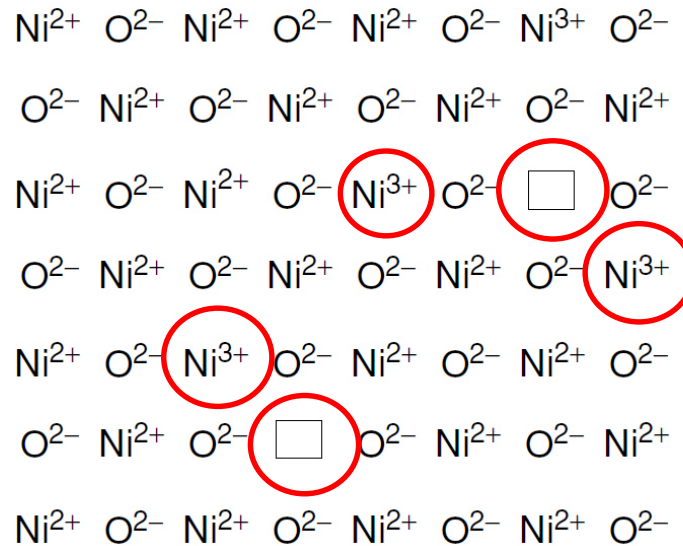


Figura 2.6 Óxido semiconductor tipo “p”, óxido de níquel (NiO)

Al añadir pequeñas cantidades de otros elementos en el compuesto, la conductividad del óxido disminuye, esto debido al aumento de defectos de cationes en la red. [13]

2.6 Ley de Fick

La ley de Fick se relaciona con el movimiento de materia en estado sólido o bien, difusión. La primera ley Fick establece que un sistema binario a temperatura y presión constante con un movimiento de átomos en una sola dirección es la forma típica que presenta el crecimiento de un óxido sobre un metal puro. [14]

Esta ley establece que el flujo de transferencia de masa es proporcional al gradiente de concentración de un área por unidad de tiempo que es proporcional con respecto a la distancia $\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)$, expresándose como [14]:

$$J = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (2.5)$$

donde J es el flujo o la cantidad de masa que difunde por unidad de tiempo a través de un área dada ($\text{g/cm}^2\text{-seg}$), D es el coeficiente de difusión el cual depende de la movilidad de los átomos (g/cm^3).

El crecimiento de óxidos está más relacionada con la segunda ley de Fick, la cual relaciona la variación de la concentración del oxígeno con respecto al tiempo como:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (2.6)$$

donde $\left(\frac{\partial}{\partial x} \right)$ es el diferencial de distancia a la superficie, si se supone que el coeficiente D como un constante, se obtiene:

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} D = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (2.7)$$

donde $\left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)$ es el cambio de concentración de las especies metálicas y no metálicas a través de la capa es variable, es decir, que el gradiente de concentración se establecen a lo largo de la capa, lo cual controla su rapidez de crecimiento que se expresa como:

$$x^2 = 2Kpt + c \quad (2.8)$$

donde Kp es el coeficiente de crecimiento parabólico en unidades de espesor de capa de óxido o en cambio en masa, x indica el cambio en masa por la oxidación o el espesor de la capa del óxido formado, t indica el tiempo al cual se lleva a cabo la reacción y C es una constante de integración.

2.6.1 Difusión en óxidos y mecanismos de difusión.

El crecimiento de la capa de óxido en un metal se realiza por medio de la difusión de cationes y aniones en la superficie de interacción, entre la atmosfera y el metal que

se oxida. El crecimiento de esta capa depende de variables tales como la presión parcial de oxígeno y los defectos en la red del material [15].

En un sólido cristalino, una vacancia se puede mover de un lugar a otro y este movimiento se puede explicar por medio de varios mecanismos relacionados con los defectos que pueden existir dentro del mismo. La Figura 2.7 describe los diferentes tipos de mecanismos por los cuales se puede llevar a cabo la difusión iónica.

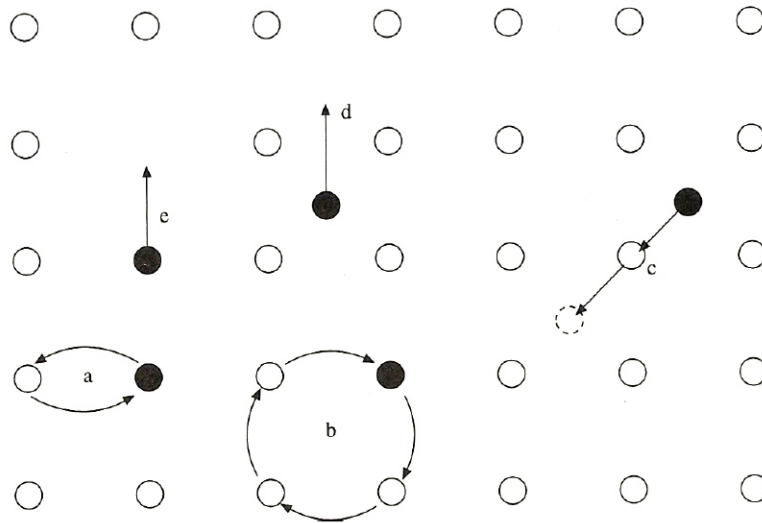


Figura 2.7 Mecanismos de desplazamiento de difusión a) mecanismo de intercambio, b) Mecanismo de anillo, c) Mecanismo intersticial, d) Movimiento de átomo intersticial y e) Mecanismo de vacancia. [16]

2.6.1.1 Mecanismo de intercambio

Este mecanismo se desarrolla a través del intercambio de átomos de lugar a otro distinto en ubicación pero de las mismas características dentro de la red cristalina. Este intercambio requiere de una gran energía para que ocurra por lo que este mecanismo no es muy común en metales.

2.6.1.2 Mecanismo de anillo

Este mecanismo ocurre con el movimiento de cuatro átomos los cuales forman un círculo natural en un cristal. Este mecanismo se lleva mediante el aumento en las

vibraciones de los átomos involucrados como resultado de la presencia de energía térmica.

2.6.1.3 Mecanismo intersticial

Este mecanismo se presenta cuando un átomo intersticial se mueve a un lugar dentro de la red cristalina obligando al átomo en esta posición a moverse al sitio intersticial más cercano.

2.6.1.4 Movimiento de átomo intersticial

Se lleva a cabo cuando un átomo intersticial se mueve hacia la siguiente posición, sin dejar de tener su carácter intersticial en la red.

2.6.1.5 Mecanismo de vacancia

Es uno de los mecanismos más comunes y se realiza cuando un átomo pasa de su posición regular hacia la vacancia más cercana.

Los mecanismos de intercambio y de anillos, se llevan a cabo en cristales perfectos debido a que presentan espacios libres para el movimiento de los átomos y los mecanismos de vacancias, intersticial, movimiento de átomo intersticial ocurren en cristales con defectos, los cuales tienen lugar en fenómenos tales como oxidación [16].

2.6.2 Efecto Kirkendall

Cuando dos metales con gran diferencia en sus coeficientes de difusión, se mezclan, se genera una diferencia en cuanto al transporte de materia en la red entre los átomos de cada metal, esto es denominado efecto Kirkendall. [16]

Este fenómeno ocurre por un flujo de los átomos es generado a través de las vacancias las cuales reaccionan de diversas maneras para mantener el punto de equilibrio del material, ocasionando un gran número de vacancias en otra parte específica del mismo.

Cuando la concentración de vacancias se encuentra por encima del punto de equilibrio, las vacancias son disociadas en dislocaciones, límites de grano u otros defectos de red. Y cuando se encuentran por debajo de ese punto, la concentración de vacancias se da en zonas de discontinuidad. El resultado de esta sobresaturación de vacancias se expresa como la formación de poros o huecos dentro de la red. Smigelskas y Kirkerdall [16] se pudo demostrar que los átomos de zinc y de cobre se mueven a diferente velocidad a través del latón a cierta concentración y temperatura. Pfiel [17] había demostrado que las marcas son causadas por la diferencia en velocidad de difusión entre cationes y aniones en los óxidos [17].

El efecto Kirkendall se presenta constantemente en aleaciones también en óxidos dobles. [18] El cual se manifiesta como la formación de espacios vacíos que son indicativo de la difusión de material en estado sólido.

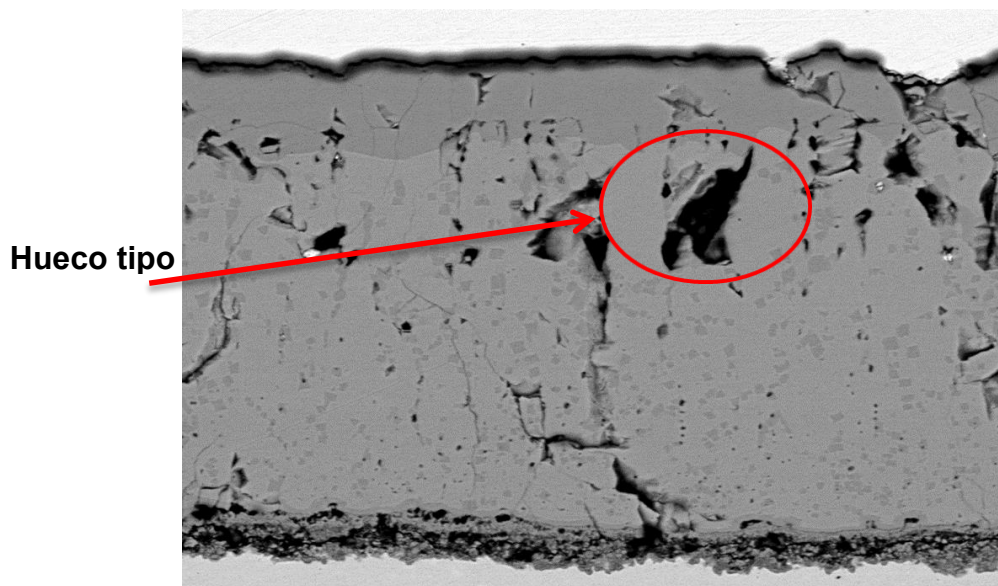


Figura 2.8 Acero 25TiBO presentes las fases en la capa de óxido, los defectos, grietas

2.7 Cinéticas de oxidación

Como fue comentado con anticipación, el diagrama de Ellingham- Richardson es necesario para sí una reacción de oxidación puede ser llevada a cabo bajo ciertas condiciones termodinámicas establecidas en un sistema, más sin embargo no proporciona información relacionada con la rapidez de formación de óxidos del metal o su cinética de oxidación. La velocidad de crecimiento es una manifestación de que tan rápido ocurre la reacción entre el oxígeno y los componentes metálicos, la representación matemática del crecimiento de un óxido en un metal o aleación depende de un gran número de factores como pueden ser: la presión parcial de oxígeno, temperatura del sistema, preparación de la superficie antes de la oxidación y la existencia de un tratamiento térmico previo al metal, es decir su microestructura.

El crecimiento de un óxido puede ser descrito mediante tres relaciones de crecimiento que son: lineal, parabólico y logarítmico. Existe un crecimiento paralineal, que se caracteriza por la combinación de un crecimiento parabólico y lineal, siendo, cualquiera de ambos, el que se presenta en las etapas tempranas de la oxidación. En la Figura 2.9 se muestran las representaciones gráficas de las ecuaciones que describirían el crecimiento de óxidos en un metal ideal.

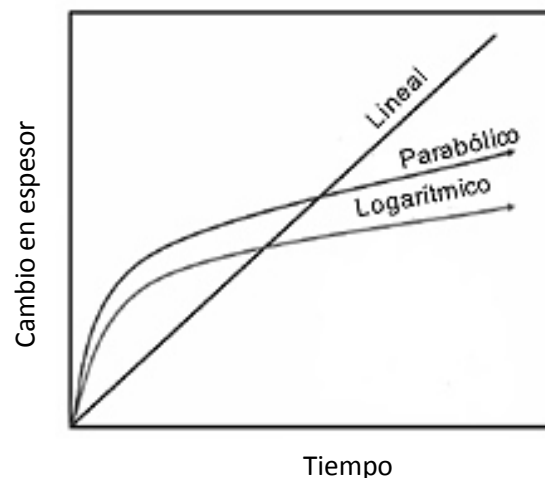


Figura 2.9 Representación gráfica de los diferentes tipos de crecimiento de óxido como función del tiempo de oxidación.

2.7.1 Crecimiento logarítmico

Este tipo de crecimiento se relaciona con la formación de capas delgadas de óxidos debido a interacciones oxígeno-metal que se desarrollan a baja temperatura, para los cuales el espesor de la capa de óxido se considera dentro de un rango de películas delgadas de óxido (1000 Å). La velocidad de reacción comienza con un crecimiento muy acelerado para después pasar a un régimen de crecimiento moderado o lento.

Existen dos formas de crecimiento logarítmico directo e inverso, los cuales son representados matemáticamente mediante las ecuaciones 2.7 y 2.8

$$\text{Comportamiento logarítmico directo } x = K \log(t) + A \quad (2.7)$$

$$\text{Comportamiento logarítmico inverso } \frac{1}{x} = B + K' \log(t) \quad (2.8)$$

donde x es el cambio en masa (g) o el cambio de espesor (μm) de la capa del óxido, t indica el tiempo al cual se llevó la oxidación K y K' son los coeficientes del comportamiento logarítmico directo e indirecto.

Este comportamiento está basado en el transporte tanto iones como de electrones a través de la capa de óxidos el cual está descrito por la relación de mecánica cuántica. El zinc en rangos de 225°C y 375°C oxida siguiendo un comportamiento logarítmico según datos obtenidos por Vernon y col [18] y Moore y col.[19] El aluminio a temperaturas inferiores a 350°C presenta oxidación logarítmica inversa según Shimizu y col[20].

2.7.2 Crecimiento parabólico

El fenómeno de oxidación que sigue una relación de crecimiento parabólico se caracteriza por una continua disminución de la velocidad de oxidación con respecto al tiempo en que ocurre este fenómeno. Este tipo de crecimiento se describe por la siguiente ecuación:

$$X^2 = 2K_p t + C \quad (2.9)$$

donde x es el cambio en masa (g) o cambio en espesor de la capa de óxido (μm), K_p el coeficiente de crecimiento parabólico en unidades de espesor de la capa o en cambio de masa x , que indica el cambio de masa por la oxidación o el espesor del óxido formado, t indica el tiempo en la cual se lleva a cabo la reacción y C es la constante de integración.

En la mayor parte de los metales y aleaciones se observa un comportamiento tipo parabólico a altas temperaturas. El mecanismo físico que controla el desarrollo de este tipo de comportamientos es la difusión de iones o electrones a través de la capa inicial de óxido.

El hierro puro al exponerlo a temperaturas ubicadas entre los 600 y 900°C en aire seco sigue un comportamiento parabólico perfecto.

2.7.3 Crecimiento lineal

El crecimiento lineal en un óxido presenta se caracteriza por una rapidez de reacción constante con respecto al tiempo y es independiente de la cantidad de oxígeno en la atmósfera consumido en la reacción. La ecuación que representa este comportamiento es:

$$X = K_1 t + D \quad (3.0)$$

donde k_1 es el coeficiente de crecimiento lineal, t indica el tiempo de exposición, x indica el cambio de masa o el del espesor de la capa de óxidos formado, D es una constante de integración.

La razón de crecimiento lineal está asociada con la formación de capas no protectoras y que son propensas a desarrollar grietas o defectos que facilitan la reacción entre el metal y el oxígeno.

El manganeso y niobio son metales que se oxidan de acuerdo al crecimiento lineal. El manganeso entre 475° C y 574°C oxidado en oxígeno puro presenta oxidación lineal de acuerdo con el estudio realizado por Leontis y Rhines [22] mientras que el niobio a 1000°C siguió este comportamiento esto según el trabajo realizado por Roberson y Rapp[23].

2.8 Teoría de oxidación de Wagner de crecimiento parabólico

La teoría de oxidación de Wagner [24] describe el crecimiento de una capa de óxido sobre la superficie de un metal lo cual ocurre de siguiendo una relación parabólica. La teoría de Wagner supone los siguientes principios:

1. La capa de óxido es delgada, compacta y está perfectamente adherida al sustrato.
2. La velocidad de crecimiento es controlada por el movimiento de iones y electrones a través de la capa óxido.
3. Se establece el equilibrio termodinámico, en las interfaces metal-óxido y óxido-gas.
4. El óxido muestra solo una pequeña desviación de la estequiometría, por lo tanto, el flujo de iones es independiente de las posiciones dentro de la capa.
5. La capa de óxido es de mayor espesor en comparación con las distancias donde los efectos de la carga espacial se producen (doble capa eléctrica).

6. La solubilidad del oxígeno en el metal debe ser despreciada.

El gradiente de actividad química en ambas superficies de contacto metal-óxido y óxido-gas se establece a través de la capa de óxido. Este fenómeno es debido a la migración de iones tanto metálicos como no metálicos a través de la capa en direcciones opuestas.

Esta migración de iones cargados propicia la migración de iones metálicos de la superficie a través de la capa hacia la atmosfera. En la Figura 2.10, se describe la migración de iones en el resultado de una transferencia de carga entre la migración de cationes, iones y electrones a través de la capa de óxido.

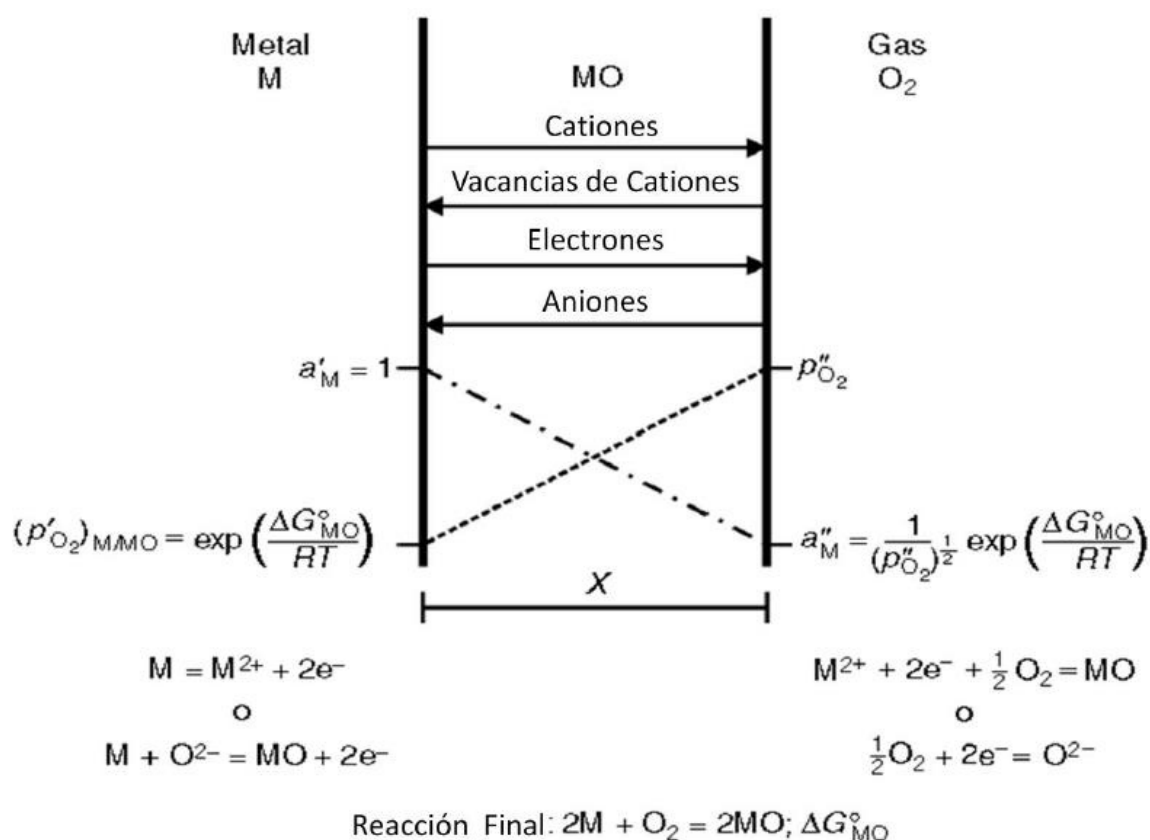


Figura 2.10 Diagrama de formación de óxido de acuerdo a la teoría de Wagner.

La capa de óxido es generada por el flujo de partículas, la cual es descrita por la siguiente ecuación:

$$J_i = C_i v_i \quad (3.1)$$

donde J_i es el flujo de partículas en la dirección x de la partícula, c_i la concentración molar y v_i la velocidad de arrastre la cual genera el crecimiento de la capa de óxido. [11]

La velocidad de crecimiento es debido al flujo de aniones y cationes a través de la capa de óxido la cual puede ser expresada por las ecuaciones (3.2) y (3.3) respectivamente.

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{-1}{RT} \int_{\mu_M'}^{\mu_M''} D_c d\mu_M \right) \frac{1}{x} \quad (3.2)$$

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{-1}{RT} \int_{\mu_A'}^{\mu_A''} D_A d\mu_A \right) \frac{1}{x} \quad (3.3)$$

donde D_A y D_M son los coeficientes de difusión del anión (no metal) y metal respectivamente, μ_A y μ_M son los potenciales químicos en la superficie de contacto metal-óxido μ^o y óxido-gas μ^i . Y como resultado el espesor de la capa.

2.9 Oxidación del hierro

Cuando el hierro es oxidado a temperaturas mayores a 570°C presenta el crecimiento de la capa de óxido normalmente ocurre de manera parabólica y su microestructura incluye la presencia de 3 óxidos que son: wüstita FeO, magnetita Fe₃O₄ y hematita Fe₂O₃.

El diagrama de fases del hierro-oxígeno se presenta en la Figura 2.8, En este diagrama se puede apreciar que no existe presencia de la fase wüstita por debajo de 570°C. Por lo tanto, cuando el hierro oxida por debajo de esta temperatura, se presentan dos fases de óxido solamente, magnetita Fe_3O_4 y hematita Fe_2O_3 .

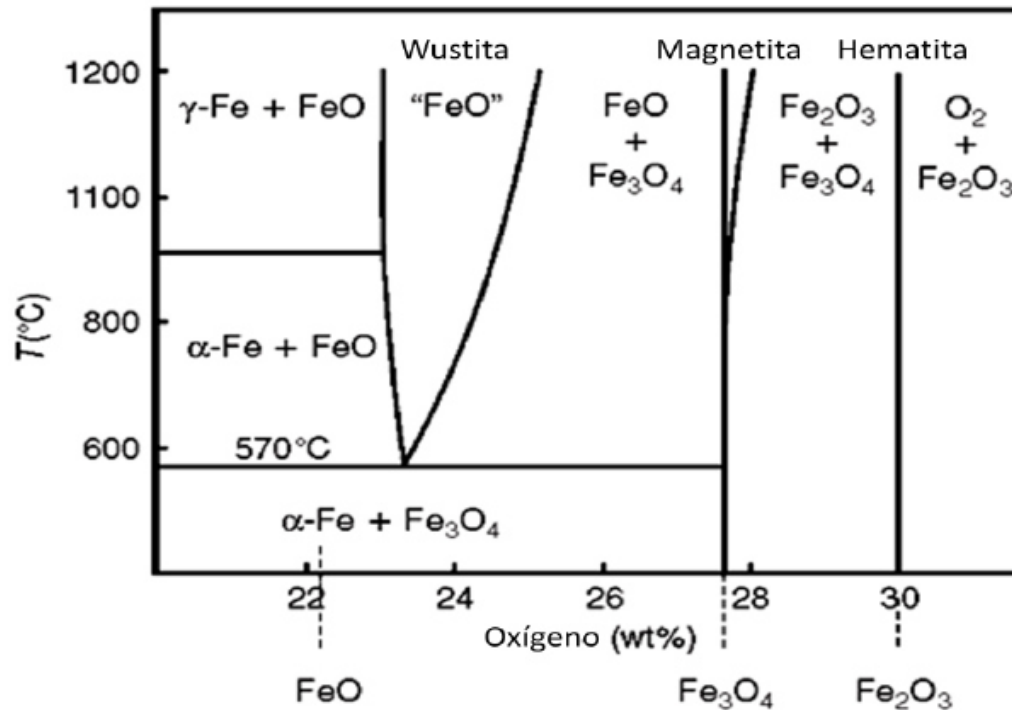


Figura 2.11 Sección del diagrama de fases hierro-oxígeno [11]

La fase wüstita, FeO es un semiconductor tipo “p”, el cual presenta un déficit de metal y, debido a la alta concentración de vacancias en de cationes favorece una alta movilidad de iones y electrones. Engell [25,26] encontró un rango muy amplio de estequiometría para wüstita, $\text{Fe}_{0.88}\text{O}$ a $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$ a 1000°C, por debajo de 570°C no existe la formación de este óxido, Figura 2.11, debido a su inestabilidad y las capas son normalmente compuestas por las otras dos especies de óxido de hierro, magnetita y hematita.

En cambio, la fase magnetita, Fe_3O_4 además de ser un semiconductor tipo “p” con exceso de iones de oxígeno, presentan bivalencias, Fe^{2+} con estructura octaédrica y Fe^{3+} tetraédrica, en ambos casos los iones difunden por medio de las vacancias presentes en las estructuras. Por esta característica a este compuesto se le considera un espinel inverso [27].

La fase hematita, Fe_2O_3 , es un semiconductor tipo “n” en el cual los aniones difunden. Además presenta dos estructuras, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ la cual es romboédrica y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cubica. A temperatura por encima de 400°C solo se presenta $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ por lo cual solo esta es considerada. [27]

Existen gran cantidad de defectos presentes en la wustita que favorece un crecimiento mayor con respecto a las demás capas, magnetita y hematita esto fomenta que la proporción de espesor entre las capas es de 95:4:1 respectivamente, que ha sido observada a temperaturas comprendidas entre 800° y 1000°C [27].

El mecanismo de oxidación del hierro por encima de 570°C , la difusión, y las reacciones entre las superficies de contacto del óxido son mostradas en la Figura 2.12

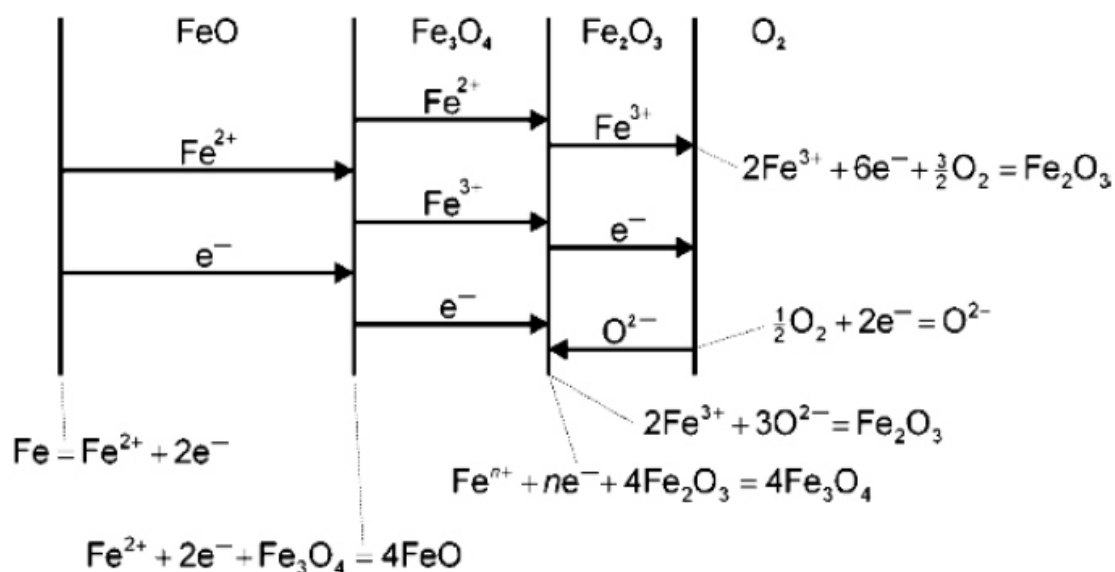


Figura 2.12 Mecanismo de oxidación del hierro por encima de 570°C [11].

Se ha reportado que por encima de 250°C el hierro tiene un comportamiento parabólico al exponerlo a atmosferas oxidantes de aire y oxígeno [28,29,30].

2.10 Oxidación del titanio

El titanio existe en varios estados de oxidación debido a su elevada temperatura presentando afinidad con el oxígeno, hasta el extremo que puede formar óxidos al ser expuesto a casi cualquier especie que contenga oxígeno, por encima de los 550°C, a los 850°C presenta un comportamiento parabólico [31].

Además, hay que destacar la gran solubilidad que presenta el oxígeno en titanio que, como consecuencia, puede dar lugar a la formación de óxidos. Los óxidos de titanio, que gozan de una gran estabilidad termodinámica, presentan energías libres de formación muy negativas al formarse en una gran variedad de medios. En una fase inicial de oxidación, el titanio puede incorporar pequeñas cantidades de oxígeno a su estructura y formar una solución sólida. Las impurezas de oxígeno se sitúan de forma aleatoria en los intersticios de la red hexagonal, siendo su concentración inferior al 40%.

A este tipo de estructura pertenecen todas las fases TiO_x con $x < 0.7$, entre las que destacan el Ti_6O , el Ti_3O , el Ti_2O y el Ti_3O_2 . La incorporación del oxígeno intersticial produce un aumento de los parámetros de red, siendo la variación mayor en el parámetro c (~ 4%) que en el a (~ 0.7%). En ciertos rangos de x , se produce un aumento de la relación c/a que se traduce en una distorsión de la red cristalina del titanio, que ofrece una mayor resistencia ante la propagación de dislocaciones de los planos atómicos y, por tanto, da lugar a un aumento de la dureza y la fragilidad del titanio Martiessen, Wiedemann, Bloyce¹. [32]

2.11 Oxidación del Boro

Este elemento presenta una gran afinidad a temperaturas altas, en particular con el oxígeno y el nitrógeno. Se utiliza para refinar el aluminio y facilitar el tratamiento térmico del hierro maleable. El boro incrementa de manera considerable la resistencia a alta temperatura, característica de las aleaciones de acero. El boro elemental se emplea en reactores atómicos y en tecnologías de alta temperatura. Las propiedades físicas que lo hacen atractivo en la construcción de misiles y tecnología de cohetes son su densidad baja, extrema dureza, alto punto de fusión y notable resistencia tensil en forma de filamentos [33].

El boro se añade a los aceros por su capacidad única para aumentar la templabilidad cuando está presente en concentraciones de alrededor de 0,0015% a 0,0030%. Durante mucho tiempo se ha utilizado como un sustituto de otros elementos de aleación en aceros tratables térmicamente, especialmente cuando estos constituyentes eran escasos [33].

El boro se combina de manera agresiva con el oxígeno y el nitrógeno disueltos en el acero; un cuidado especial se debe tomar en las prácticas de producción de acero y de adición, para evitar que estas reacciones ocurran o la eficacia de boro se perderá irremediablemente [34].

2.12 Oxidación Interna

La oxidación interna es un proceso que se caracteriza por el crecimiento de precipitados de óxido dentro del material. El proceso ocurre debido a la disolución del oxígeno en el metal una vez que atraviesa la capa de óxido como resultado de una diferencia de presiones parciales de oxígeno entre la capa de óxido y el metal. El oxígeno difunde y reacciona con uno o varios de los elementos aleantes presentes en el metal formando zonas por debajo de la superficie del metal.

Para que ocurra la oxidación interna se requieren las siguientes condiciones:

1. La energía libre de formación (ΔG°) del metal base de la aleación es mayor a la energía de formación del óxido interno BO_v .
2. El material base debe tener la capacidad de difundir la suficiente cantidad de oxígeno para provocar una reacción en el interior del material. La reacción es $B + \nu O = BO_v$.
3. La concentración de elementos de aleación debe ser inferior que el requerido para la transición de oxidación interna y externa.
4. La cinética de difusión del metal es mayor a la capa de óxidos, permitiendo una mayor difusión del oxígeno hacia el interior del metal base.

Cuando se tiene la suficiente cantidad de elementos aleantes y el crecimiento BO_v es lo suficientemente rápido para crear una capa continua protectora que detenga la oxidación interna, este fenómeno se conoce como oxidación preferencial.

La oxidación preferencial es descrita como la oxidación de un elemento aleante para crear una capa protectora sobre el material base. Este principio es el más utilizado para la protección de aleaciones y recubrimientos utilizados a alta temperatura.

2.13 Métodos de cuantificación de los óxidos.

Como anteriormente se comentó, para tener una mayor comprensión del proceso de oxidación es necesario comprender además de la termodinámica de formación de óxidos, la cinética de crecimiento de los óxidos. Para estos diversos métodos los cuales serán descritos a continuación.

La cinética de oxidación es de suma importancia en el estudio a la oxidación a alta temperatura y ayuda a comprender la velocidad de crecimiento de óxidos y el comportamiento del material en diversas condiciones de trabajo así como temperatura y atmósferas.

El método más importante y más utilizado para la medición de la cinética de oxidación es la gravimetría, el cual tiene como principio la medición del cambio en masa con respecto al tiempo. Existen variantes de este método como lo que es el análisis termogravimétrico, el cual realiza mediciones en tiempo real mediante una termobalanza.

Una ventaja de este método es la medición simultánea del cambio en masa en varias muestras, así como la comparación del material con diferentes porcentajes o tratamientos térmicos en la aleación.

Las muestras se pueden realizar a una misma temperatura variando el tiempo de exposición del material a la atmósfera oxidante, llamado oxidación isotérmica. Otro estudio es el de realizar ciclos de oxidación, donde la muestra es sometida a ciclos de oxidación y enfriamiento por ciertos periodos de tiempo, la medición de la masa se realiza después de cada ciclo, para obtener información acerca de la estabilidad de la muestra bajo estas condiciones.

Existen otros métodos de medición que determinan el comportamiento de la oxidación a altas temperaturas [9,22] los cuales se muestran a continuación:

1. Mediciones de consumo de oxígeno.
2. Mediciones manométricas.
3. Mediciones volumétricas.
4. Mediciones electrométricas.
5. Mediciones ópticas.
6. Mediciones de propiedades de los óxidos.

La caracterización de óxidos puede ser realizada por diversas técnicas, esto para obtener la información del crecimiento, características, composición y estructura de la capa de óxido.

Por lo tanto es necesario efectuar el análisis más común es la sección transversal, ya que esta zona da información sobre [9]:

1. La formación de diferentes fases de óxido formado y la secuencia en que fueron formados.
2. La composición de las diferentes capas.
3. La adhesión entre varias capas de óxido y la porosidad.

4. La distribución de los elementos utilizados mapeos de rayos-X.
5. La concentración de los elementos.

Las técnicas más comunes que pueden ser utilizadas para la caracterización de los óxidos son: el microscopio óptico, difracción de rayos-X, el microscopio electrónico de barrido (MEB), espectroscopia de rayos-X en el MEB, el microscopio electrónico de transmisión (MET).

2.14 Oxidación de acero microaleado con contenido de titanio y boro.

Actualmente existe mucha investigación sobre los acero microaleados con contenido de titanio y boro, realizando excelentes estudios determinando las propiedades mecánicas en dichos aceros, No sé han reportado estudios referentes a la oxidación de aceros microaleados con contenidos de estos elementos.

CAPITULO 3

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Introducción

La oxidación de metales a alta temperatura, es un fenómeno muy complejo que involucra diversas variables termodinámicas, dentro de las cuales la presión parcial de oxígeno, el tiempo y la temperatura de exposición del material pueden ser consideradas como las que tienen mayor influencia sobre este fenómeno.

Desde hace tiempo, en la industria automotriz, los aceros microaleados se utilizan en el proceso de estampado en caliente y, durante este proceso experimentan un mecanismo de degradación el cual afecta de manera importante la calidad del producto que se fabrica. Este mecanismo se relaciona directamente con la oxidación a alta temperatura del metal el cual sucede durante el calentamiento del material previo a su formado.

La geometría de las muestras que experimentan el fenómeno de oxidación a alta temperatura también desempeña un papel muy importante en este proceso debido a la magnitud de los esfuerzos que se generan durante el crecimiento de los óxidos, por lo cual la selección de la geometría del espécimen es primordial para lograr reproducir el fenómeno de oxidación deseado.

3.2 Diseño Experimental

Con la finalidad de determinar el comportamiento de la oxidación a alta temperatura de aceros con contenidos diferentes de titanio y boro, se diseñó un programa de experimentos para analizar este fenómeno en condiciones lo más cercanas al proceso real.

La presente investigación fue dividida en 4 etapas que fueron:

- a) Caracterización microestructural de los materiales recibidos
- b) Estudio de las cinéticas de oxidación de los diferentes materiales
- c) Estudio de la Morfología superficial de la capa de óxido
- d) Determinación de la microestructura y fases principales que componen la capa de óxido.

3.3 Plan Experimental

En la Figura 3.0 se muestra, de forma esquemática los pasos que se siguieron durante la experimentación.

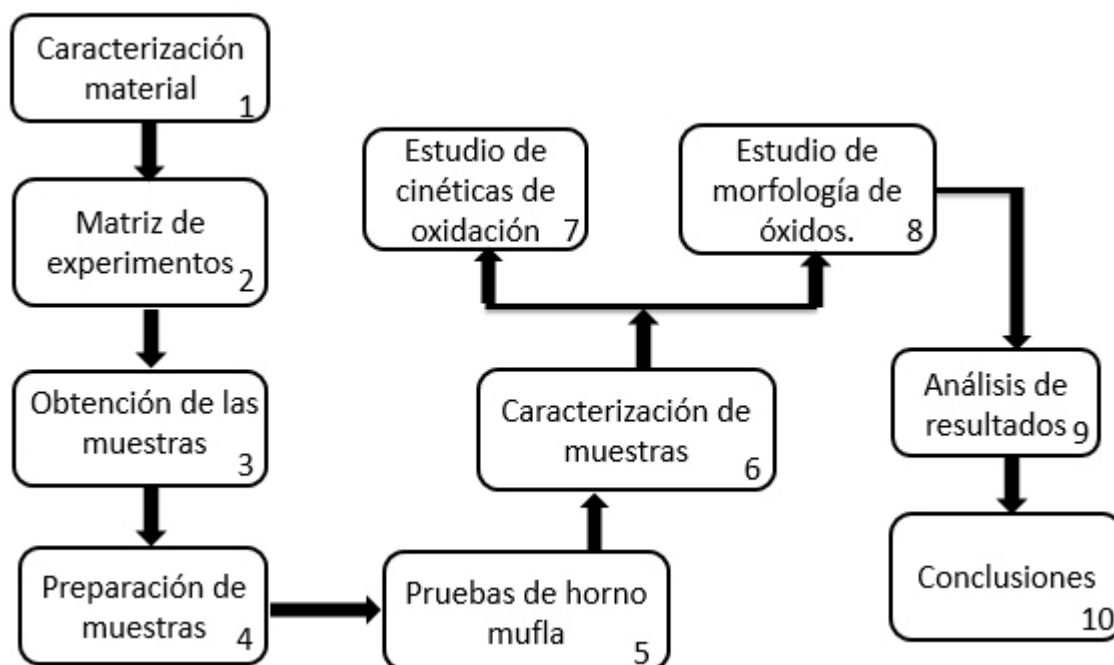


Figura 3.0. Diagrama esquemático del procedimiento experimental de esta investigación la experimentación.

3.4 Obtención de muestras

Las muestras del acero se obtuvieron a partir de placa de aceros microaleados con diferentes contenidos de titanio y boro. El material fue recolectado al término del proceso de laminación en caliente de estos aceros de acuerdo al programa de producción de una empresa local. Una vez laminado el acero microaleado, se seleccionó el acero con los tres diferentes contenidos de titanio y boro. Figura. 3.1

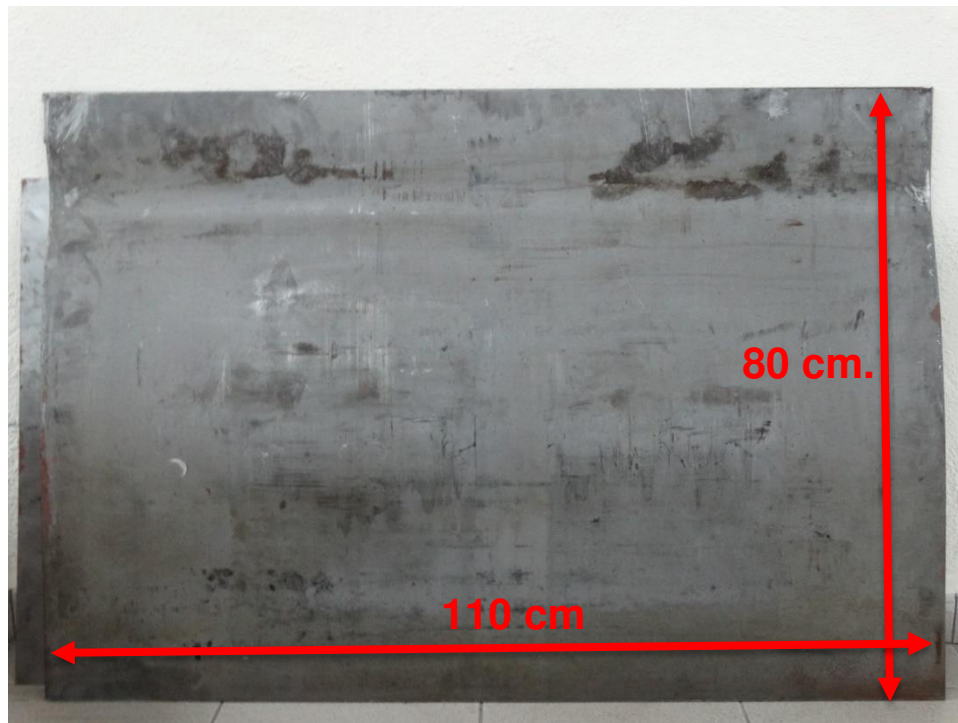


Figura 3.1 Fotografía de una placa típica de acero microaleado con titanio y boro.

Para la caracterización microestructural y los ensayos de oxidación las muestras fueron cortadas con dimensiones de 10 x 10 x 06 mm mediante la técnica de corte por chorro de agua.

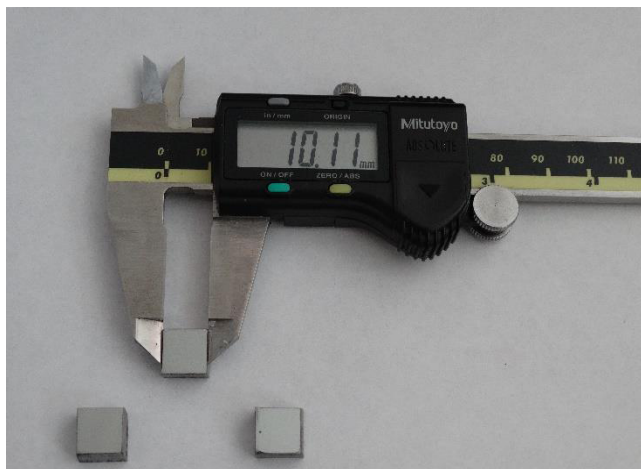


Figura 3.2 Dimensión de los especímenes para las pruebas.

3.5 Análisis químico

La composición química de los aceros se determinó por el método de espectrometría de arco y se presenta en la Tabla 3.1. Los aceros para este estudio se denominan 25TiBo para el material con contenido de Boro de 0.004 % y 0.033% Ti, 15B34 para el acero con contenido de boro de 0.002% y titanio de 0.033 y 24TiBo para el acero con contenido de boro de 0.0004% B y 0.022Ti. Es importante mencionar que en esta investigación se utiliza la misma clasificación que se emplea en la empresa.

Tabla 3.1 Composición química del acero microaleado con contenidos de titanio y boro

Elementos de aleación % en peso											
Material	C	Si	Mn	Cr	Ni	N	Al	Ti	B	Cu	Fe
25 TiBo	0.27	0.22	1.2	0.017	0.007	0.007	0.035	0.033	0.004	0.014	Balance
15B34	0.342	0.2	1.3	0.133	0.033	0.007	0.032	0.033	0.002	0.008	Balance
24 TiBo	0.233	0.25	1.4	0.0026	0.031	0.007	0.024	0.022	0.0004	0.008	Balance

3.6 Caracterización microestructural de muestras.

Una vez cortadas, las piezas se caracterizaron por técnicas de microscopía óptica. Antes del análisis, las muestras fueron preparadas siguiendo procedimientos metalográficos convencionales que incluyeron desbaste del material con diferentes lijas de carburo de silicio y etapas de pulido final utilizando suspensión de diamante de 6, 3 y 1 μm , respectivamente. Las muestras se analizaron en un microscopio óptico marca Olympus el cual cuenta con un analizador de imágenes el cual se muestra en la Figura 3.3.



Figura 3.3 Microscopio óptico para estudio de las muestras.

3.6.1 Ensayos de dureza

Los ensayos de microdureza Vickers en los acero microaleados contenido de titanio y boro se realizaron utilizando un microdurómetro marca Shimadzu hmv-2 aplicando una carga normal de 4.90 N por un tiempo de 15 segundos, se realizaron un total de 15 indentaciones por muestra para obtener el promedio de cada material. Este ensayo de microdureza Vickers se realizó siguiendo las características de la norma ASTM E-18.

3.7 Cinéticas de Oxidación.

3.7.1 Oxidación en aire seco en mufla

Para determinar rapidez de los aceros acero se realizó una matriz de experimentos, la cual se muestra en la Figura 3.4.

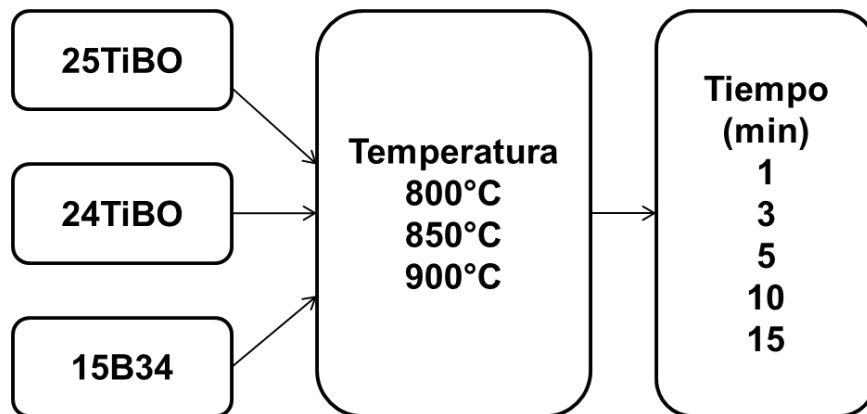


Figura 3.4 Matriz de experimentos para la cinética de oxidación en horno tipo mufla.

Para las pruebas de oxidación, se utilizó un horno tipo mufla marca Felisa Fe 340. Las muestras se expusieron a las temperaturas de 800, 850 y 900°C dado, que estas son las temperaturas más comunes a las cuales se desarrolla el proceso de estampado en caliente. El fenómeno de oxidación de las muestras se estudió utilizando aire seco como atmósfera oxidante con un tiempo de exposición máximo a alta temperatura de 15 minutos.



Figura 3.5 Horno de tipo mufla utilizado para la pruebas de oxidación.

La rampa de calentamiento utilizada para la oxidación en el horno mufla se programó de tal manera que las muestras llegaran a la temperatura deseada en un tiempo de 2 minutos. Después de que las muestras se expusieron a alta temperatura, se retiraron del horno para ser enfriadas por convección natural en la figura 3.6 se muestra un ejemplo para las muestras oxidadas a 850°C durante 15 minutos de exposición.

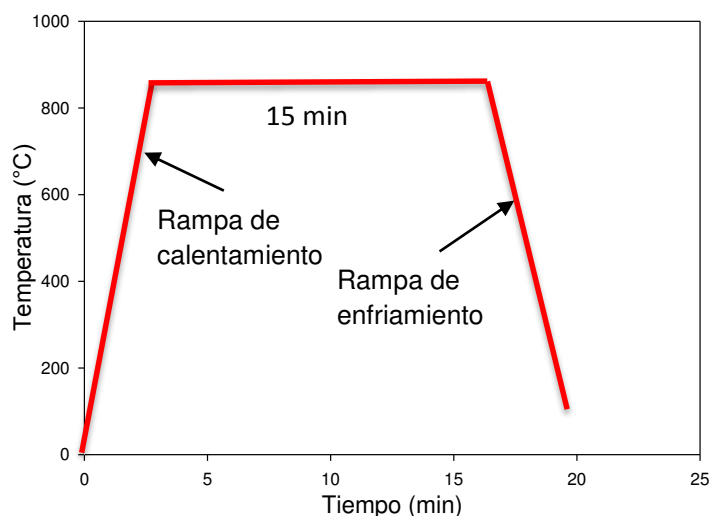


Figura 3.6 Ejemplo rampa de calentamiento

Para disminuir el porcentaje de error en las mediciones se identificó cada una de las muestras con un código único. Es importante mencionar que antes de las pruebas de oxidación, las muestras fueron pulidas con un papel de carburo de silicio de diferentes números de grano (500,800,1200), y para un acabado espejo de utilizo un paño de 6 μ m para que la superficie este mas lisa después fueron limpiadas con acetona en un baño de ultrasonido para eliminar cualquier tipo de impureza y el valor de masa inicial m_i fue determinado. Esta se realizó con una báscula digital marca RADWAG AS220/C/2 la cual cuenta con una precisión de 0.1mg.

Como fue comentado previamente, las muestras se oxidaron en un horno tipo mufla (Figura 3.6) mediante radiación, en atmósfera de aire durante tiempos de 1, 3, 5, 10 y 15 min a tres temperaturas distintas que fueron 800°C, 850°C y 900°C para después del tiempo de oxidación son, enfriadas por convección en aire seco.

Unas muestras fueron preparadas y oxidadas bajo la misma condición para análisis mediante difracción de rayos-X, con el fin de determinar la composición química exacta de los óxidos presentes en la superficie de cada muestra esta prueba se determinó con un difractómetro marca Bruker D8 Advanced.

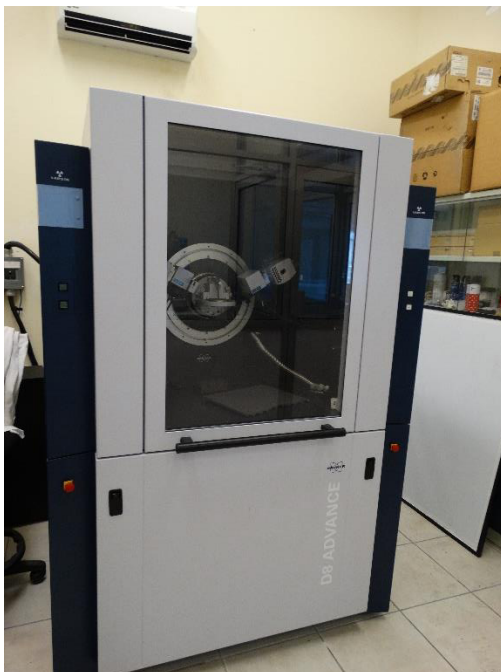


Figura 3.7 Difractometro marca Bruker D8 Advanced.

Para poder estudiar las fases de óxido en sección transversal, es esta investigación, se desarrolló una técnica de preparación para evitar el desprendimiento de la capa de óxido, para estos fines, se construyeron recipientes rectangulares cerrados de lámina de cobre, con las dimensiones exactas de cada pieza a analizar. Al momento de terminar las prueba de oxidación la muestra colocaba en el recipiente y se tapaba, realizando esta acción lo más rápido posible para que no ocurriera el desprendimiento de la capa de óxido, una vez que se coloca la tapa del recipiente, se procedía a soldar la tapa con la charola, por medio de un cautín y soldadura de estaño.

Una vez que las muestras se enfriaron se registró el valor de la masa, m_f , con el fin de determinar el cambio en masa por unidad de área de la muestra $\frac{\Delta m}{A}$, con la balanza antes mencionada y que se expresa mediante la ecuación:

$$\frac{\Delta m}{A} = \frac{m_f - m_i}{A} \quad \text{Ec 3.1}$$

donde m_i representa el valor de masa medido antes de la oxidación, m_f el valor de masa medido después de la oxidación y A el valor del área promedio de las muestras.

Después de registrar los valores de masa las muestras fueron montadas en una resina epóxica de retención de borde. Con la finalidad de caracterizar la microestructura de los óxidos formados, los cortes transversales de las muestras se realizaron en una cortadora automática marca STRUERS ACCUTAN 5 equipada con disco de diamante y aplicando abundantes cantidades de lubricante para evitar sobrecalentamiento de las muestras y daño a los óxidos.

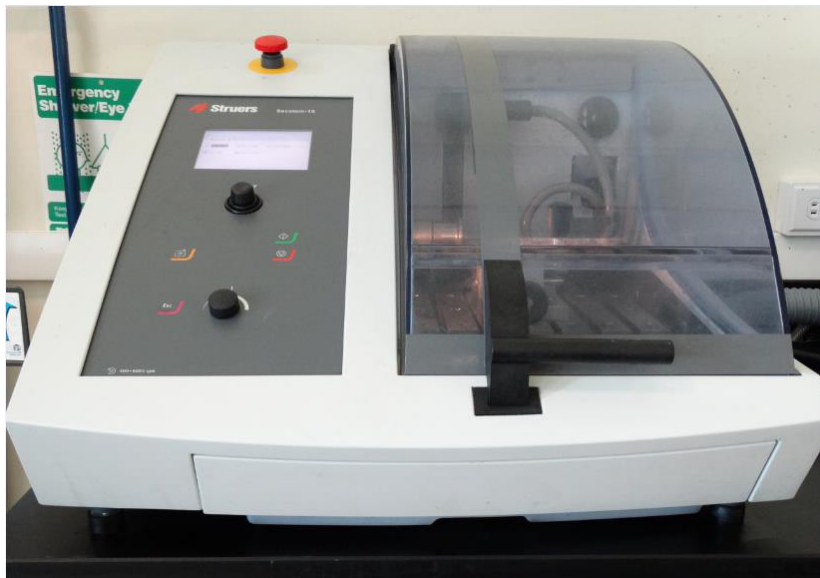


Figura 3.8 Cortadora STRUERS ACCUTAN.

Después del corte, las muestras fueron preparadas para el análisis metalográfico mediante un desbaste con papeles abrasivos de carburo de silicio SiC de diferentes grados (500, 800, 1200), seguido de un pulido fino con suspensión de diamante de 6, 3, y 1 μm el cual se realizó sobre paños suaves.

Algunas muestras fueron caracterizadas por microscopia óptica y la obtención de imágenes se realizó por medio un analizador de imágenes

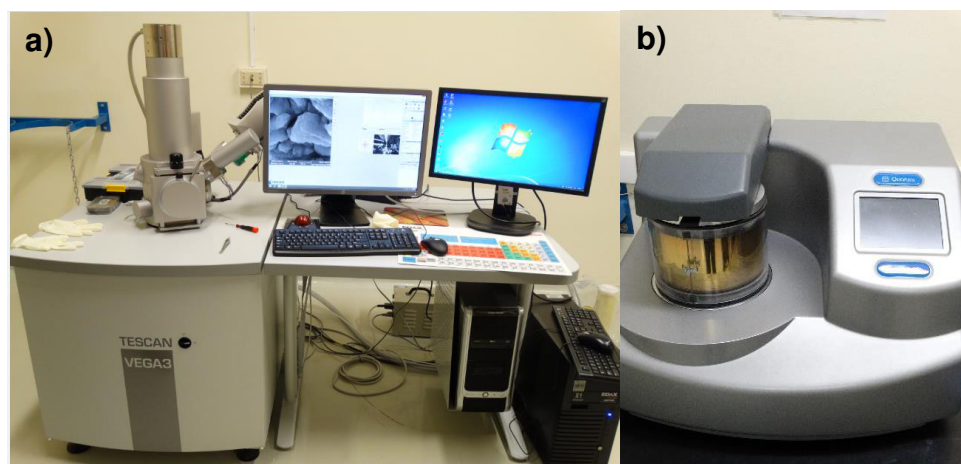


Figura 3.9 Imagen a) microscopio electrónico de barrido, y el b) evaporador

Las muestras fueron también preparadas para la caracterización por microscopia electrónica de barrido en un microscopio de emisión de campo marca Tescan modelo Vega3. Previo al análisis en el MEB, las muestras fueron recubiertas en un evaporador de oro marca DENTON VACCUM LLC DESK II, durante un tiempo de 30 seg. para asegurar la conducción de electrones al momento del análisis en el MEB.

3.8 Análisis de los óxidos por medio de difracción de rayos-X

Una vez que concluyó la prueba de oxidación, algunas de las muestras no fueron preparadas para seccionarlas con la técnica del recipiente de cobre para ser analizadas por medio de difracción de rayos-X. Para estos fines, se utilizó un difractómetro marca Bruker modelo D8 Advanced. Análisis de alta definición se realizaron a lo largo de una longitud 2θ comprendida entre 20 y 80° a una velocidad de $0.02^\circ/\text{min}$ utilizando radiación ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) de cobre la cual fue producida a 50kV y 40 mA .

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUCION

4.1 Caracterización microestructural de los aceros

4.1.1 Microscopia óptica (MO)

La Figura 4.1 muestra la microestructura de los aceros con diferentes contenidos de titanio y boro. Se observa una microestructura compuesta de grano fino de perlita y ferrita. [38] La ferrita es una fase que se obtiene por medio de la transformación de austenita durante el enfriamiento y presenta estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc) [39].

La saturación del carbono en el acero, promueve la formación del carburo de hierro o cementita Fe_3C . Este compuesto al combinarse con ferrita, forma una estructura conocida como perlita, la cual aparece continuamente en forma de pequeñas láminas intercaladas de ferrita $-\text{Fe}$ y carburo de hierro Fe_3C [40].

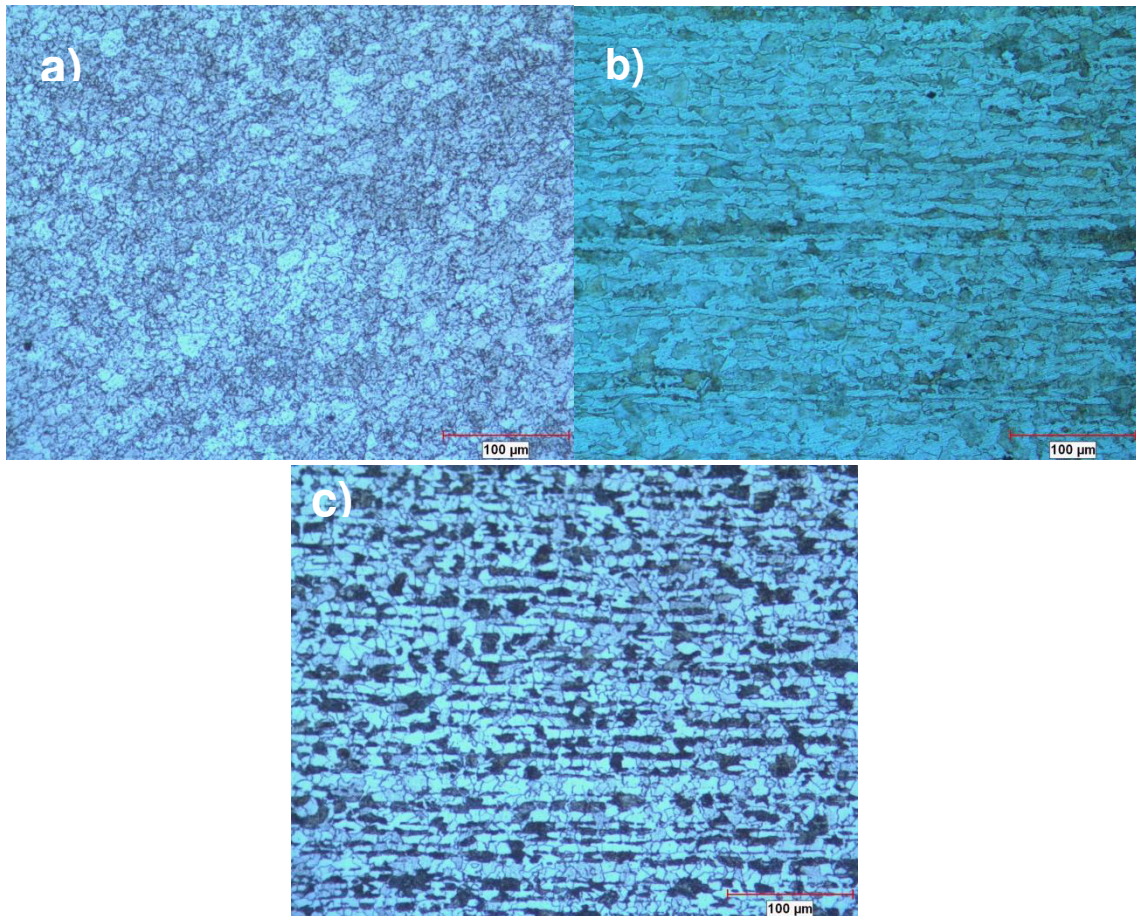


Figura 4.1 Imágenes de microscopía óptica de los aceros, se aprecian la fase ferrita (tono claro) y perlita (tono oscuro) en los diferentes aceros a) acero 25 TiBO, b) acero 15B34, y c) acero 24 TiBO.

4.2 Ensayo de Microdureza

En la Tabla 4.1 se muestran los valores obtenidos de la microdureza Vickers de las muestras de aceros con contenido de titanio y boro antes de ser sometidas al tratamiento de oxidación. Los resultados reflejan el valor promedio de 15 indentaciones.

Tabla 4.1 Dureza de los diferentes materiales.

Acero	Dureza (HV)
25 TiBO	184 HV
15 B34	196 HV
24 TiBO	154 HV

Como puede observarse, los aceros 25TiBO y 15B34 tienen valores similares pero que son distintos al del acero 24TiBO que presente una dureza menor.

4.3 Cinéticas de oxidación

En esta sección se muestran los resultados obtenidos de la oxidación a alta temperatura de las muestras en una atmósfera de aire seco de los aceros con diferente contenido de titanio y boro además de la morfología de óxidos formados en la superficie de las muestras.

Como fue discutido en el capítulo del procedimiento experimental, se realizaron diferentes pruebas para estudiar este fenómeno, el cual se apoya en la termodinámica y la cinética, es decir, además de describir la rapidez de crecimiento de los óxidos en el material, ayuda a determinar la composición química de los óxidos que forman la capa. Por lo que en conjunto con los datos obtenidos para los gráficos de cinética que determinan el comportamiento de su crecimiento, se requiere de una caracterización posterior de las capas de óxido formado.

La figura 3.6 muestra la curva de calentamiento que experimentaron durante su exposición y que fue obtenida mediante el sistema de adquisición de datos utilizados en este estudio. Todas las curvas de calentamiento se encuentran en el Apéndice A.

4.3.1 Crecimientos de óxidos en atmosfera de aire seco

La cinética de crecimiento de los óxidos formados en los aceros microaleados se determinó mediante la medición del cambio en espesor resultante de la muestra como resultado de su exposición de la alta temperatura durante varios tiempos.

Tabla 4.2 Incrementos de espesor (μm) respecto al tiempo del acero 25TiBO (0.0040%wB) y (0.0033%wTi)

	Temperatura °C		
Tiempo min	800°C	850°C	900°C
1	3.81	5.865	18.75
3	4.7	15.69	38
5	5.89	23.76	45.04
10	10.07	25.71	60.37
15	21	35	79.2

Tabla 4.3 Incrementos de espesor (μm) respecto al tiempo del acero 15B34 (0.0020%wB) y (0.0033%wTi)

	Temperatura °C		
Tiempo min	800°C	850°C	900°C
1	9.89	10.58	15.76
3	14.33	15.77	31.33
5	16.98	38.06	51.8
10	19.12	44.91	62.9
15	32.89	50.73	96.79

Tabla 4.4 Incrementos de espesor (μm) respecto al tiempo del acero 24TiBO (0.0004%wB) y (0.0022%wTi)

	Temperatura °C		
Tiempo min	800°C	850°C	900°C
1	9.35	16.22	17.21
3	16.71	20.95	36.76
5	20.33	30.96	44.1
10	29.66	41.01	55.49
15	38.69	52.25	81.26

Es importante mencionar que, durante los ensayos, se observó el desprendimiento del óxido en el acero durante la etapa de enfriamiento. Este desprendimiento puede ser asociado al cambio de volumen de la fase austenita a martensita.

La Tabla 4.2 muestra los incrementos de espesor obtenidos en cada una de las condiciones.

La Figura 4.2 muestra gráficamente los incrementos de espesor obtenidos del estudio de oxidación a alta temperatura del acero microaleados en el horno mufla, para la determinación de su cinética de crecimiento.

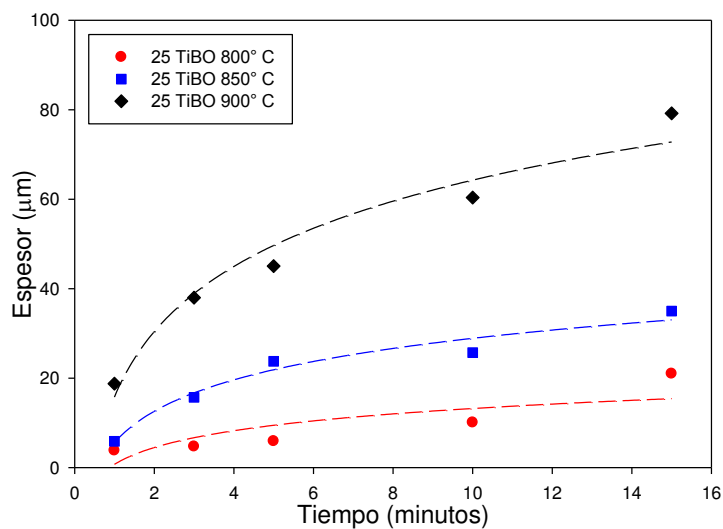


Figura 4.2 Cinética de crecimiento de óxidos en acero microaleado 25 TiBO.

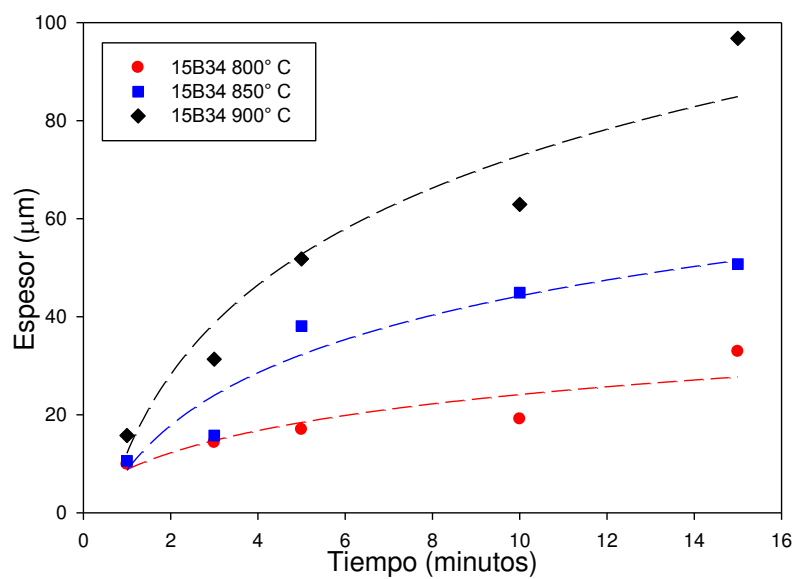


Figura 4.3 Cinética de crecimiento de óxidos en acero microaleado 15B34

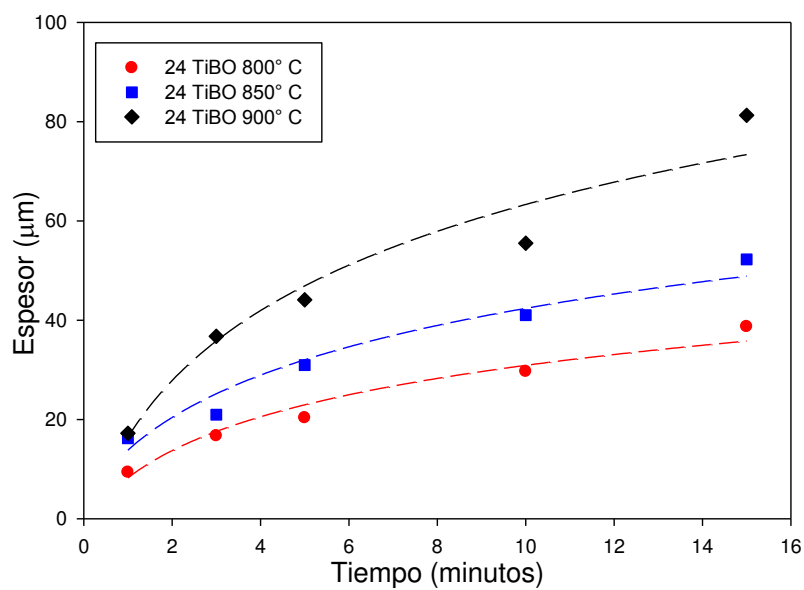


Figura 4.4 Cinética de crecimiento de óxidos en acero microaleado 24TiBO

Del análisis de las gráficas, puede notarse que, el cambio de espesor de las muestras se incrementa con el tiempo de exposición siguiendo un comportamiento parabólico el cual se rige por la ley de Wagner [26] siguiendo una ecuación del tipo:

$$\Delta x = k_p t^n \quad (4.1)$$

donde Δx representa el cambio de espesor de las muestras en μm , k_p es el coeficiente de oxidación parabólica en $\mu\text{m}/\text{min}$, t el tiempo de oxidación en minutos y n el exponente de tiempo.

Además puede apreciarse, como era esperado, el crecimiento del óxido en los tres aceros se incrementa cuando se incrementa la temperatura de oxidación. Los incrementos de espesor siguen un comportamiento de tipo parabólico, que sugieren que, para el intervalo de temperaturas estudiado, la difusión de los iones metálicos y no metálicos a través de la capa de óxido controla el crecimiento de la misma.

Además se observó que para el acero 25TiBo (0.0040%wtB) y (0.0033%wtTi) la cinética de crecimiento es más lenta si se compara con la de los dos aceros estudiados bajo las mismas condiciones.

El requerimiento energético para desarrollar el fenómeno de oxidación en función al contenido de boro de los aceros, se presenta en la Tabla 4.3 y gráficamente la Figura 4.5. La energía de activación se obtuvo al graficar el valor de logaritmo de k_p de la ecuación (4.1) contra el inverso de la temperatura a la cual se desarrolló el fenómeno de oxidación en unidades absolutas para cada acero.

Tabla 4.5 Coeficiente de oxidación parabólico (K_p) para los diferentes aceros estudiados.

Aceros	K_p ($\mu\text{m}/\text{min}$)
25TiBo (0.0040%wtB)	128 Kj/mol
15B34 (0.0020%wtB)	28Kj/mol
24TiBo (0.0004%wtB)	32Kj/mol

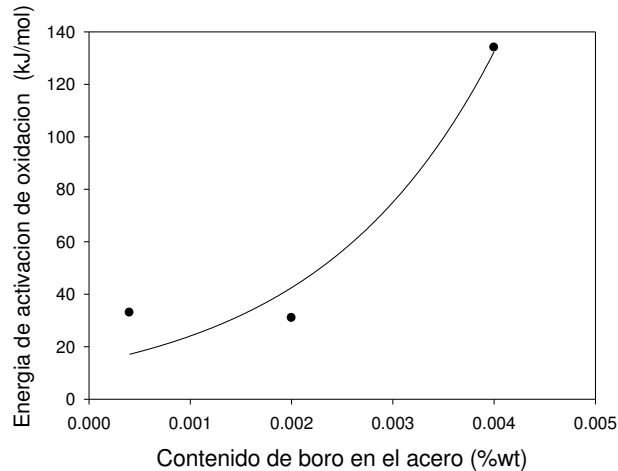


Figura 4.5 Porcentaje en peso de boro presente en la matriz

De la Figura 4.5 puede observarse que conforme se incrementa el contenido de boro en los aceros, se incrementa el valor de energía de activación necesaria para desarrollar este proceso. Esto concuerda con las cinéticas de oxidación del acero 25TiBO (0.0040%wB), las cuales señalaron que este acero se oxidó mucho menos al tener ya que es el que tiene mayor contenido de boro.

La tabla 4.5 muestra los coeficientes de oxidación parabólico (k_p) obtenidos de los datos de la cinética de crecimiento de óxido para los diferentes aceros, donde se observa la diferencia entre las velocidades de crecimiento de los aceros, el acero con 0.0020%wt de boro presenta una menor velocidad de crecimiento con respecto a los demás.

4.3.1.1 Caracterización superficial de los óxidos formados

En este estudio, el conocer a detalle la composición química y espesor de la capa de óxido en función de la temperatura de calentamiento, es de vital importancia para el correcto desarrollo del proceso estampado en caliente y la posterior remoción de óxidos en procesos posteriores. Este es un aspecto de suma importancia en procesos de manufactura como laminación en caliente, ya que la formación de óxidos influye directamente la calidad superficial del mismo, después de ser removido [32].

La caracterización de los óxidos presentes en las muestras, así como el análisis químico se efectuó por medio de microscopia electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de rayos-X (EDAX). En esta sección se presenta la caracterización por microscopia electrónica de barrido (MEB) difracción de rayos-X de los óxidos obtenidos al oxidar las muestras durante 15 minutos a diferentes temperaturas en los aceros microaleados. Se consideró el tiempo máximo de exposición con la finalidad de facilitar el análisis de la capa. Es importante recordar que, el crecimiento de óxidos es de tipo parabólico y las características químicas y microestructurales de la capa a tiempos de exposición menores son las mismas, considerado un espesor de óxido menor.

A continuación se presentan los resultados del análisis de difracción de rayos-X para los aceros 25TiBO (0.0040%wtB) en condición de 800° y 900°C expuestas durante 15 minutos, también los aceros 15B34 y 24TiBO bajo la mismas condiciones de trabajo. En el Apéndice (B) se encuentran los análisis para las condiciones 850°C expuestas a 15 minutos.

Los espectros de todos los aceros después de 15 minutos, sugieren la formación de solo dos fases importantes de óxido las cuales son wustita dopada con manganeso (Fe,Mn)₂O₃ y magnetita (Fe)₃O₄. La única diferencia que fue encontrada durante este análisis, es la intensidad de las reflexiones que se presentan para cada uno de los aceros. Es decir, las reflexiones de los aceros oxidados a 800°C resultaron con menos intensidad que las reflexiones de los aceros que oxidaron a 900°C.

4.3.1.2 Caracterización microestructural por difracción de rayos-X.

Para comprobar los resultados obtenidos mediante difracción de rayos-X se realizó un cálculo sobre el porcentaje de magnetita nucleada en wüstita en la capa de óxido para las condiciones a 800° y 900°C para los tres aceros de estudio como se muestra en la Figura 4. 40. Además los picos no identificados corresponden en los difractogramas corresponden a la hematita.

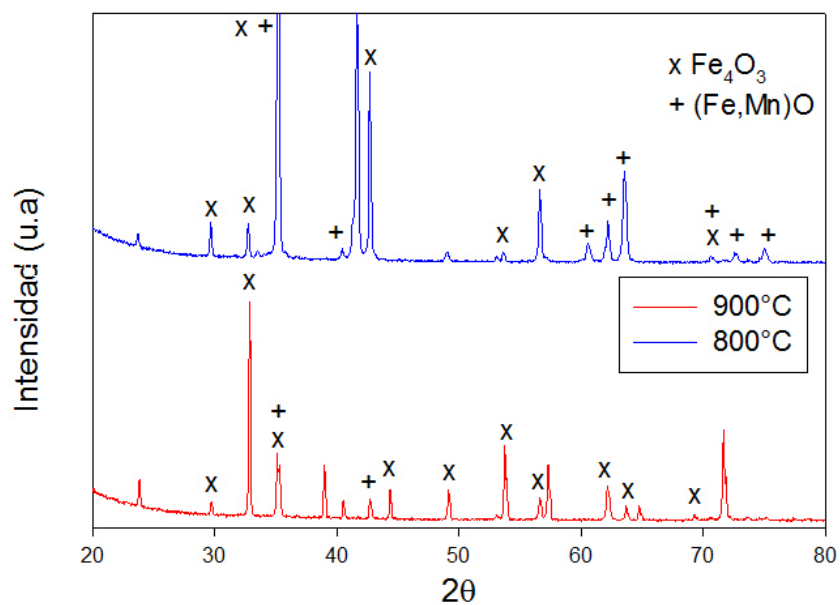


Figura 4.6 Espectro de difracción de rayos-X de la muestras 800 y 900°C durante 15 minutos en el acero 25TiBO-(0.0040%wtB) y (0.0033%wtTi).

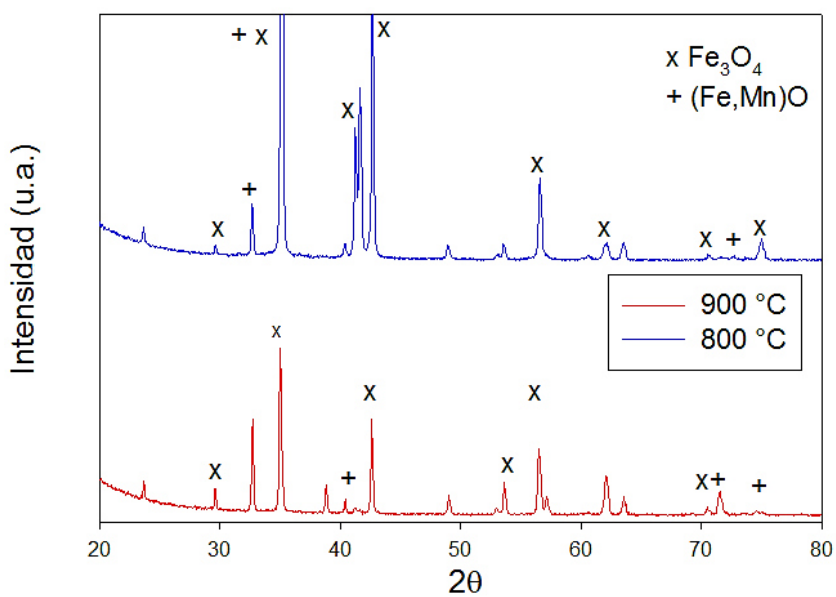


Figura 4.7 Espectro de difracción de rayos-X de la muestra 800 y 900°C durante 15 minutos en el acero 15B34 (0.0020%wtB) y (0.0033%wtTi)

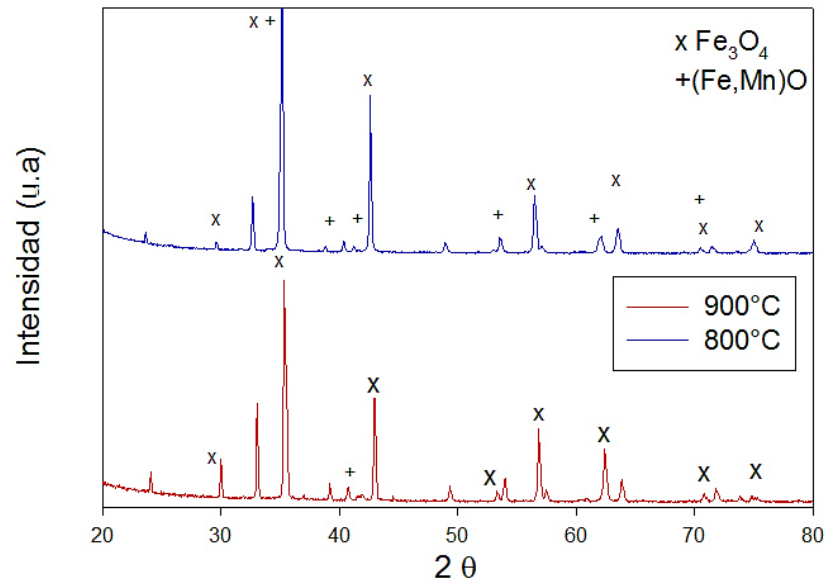


Figura 4.8 Espectro de difracción de rayos-X de la muestra 800 y 900°C durante 15 minutos en el acero 24TiBO (0.0004%wB) y (0.0022%wtTi).

4.3.1.3 Caracterización microestructural por microscopía electrónica de barrido (MEB)

4.3.1.3.1 Acero 25TiBO oxidado a 800° C

Para el análisis de formación de la capa de óxido y sus diferencias con respecto a la temperatura de exposición se seleccionaron las muestras oxidadas durante 15 minutos en el horno tipo mufla a 800 y 900°C. Debido a que las muestras oxidadas a 850°C no presentan variaciones microestructurales o de composición química importantes si se comparan con la muestra de 800°C, se considera apropiado presentar los resultados de los límites de temperatura máxima y mínima, de cualquier manera, los datos referentes a la condición de oxidación a 850°C se encuentran en la Apéndice (C)

Se utilizó microscopía electrónica de barrido (MEB) para determinar la composición química y las microestructuras de la capa de óxido formadas en los diversos aceros. En la Figura 4.9 se muestra una micrografía de la sección transversal del óxido formada 800° C en aire seco. Las Figuras 4.10 4.11 y 4.12 muestran el análisis por EDAX los puntos P1, P2 y P3 respectivamente marcados

en la Figura 4.9 El punto P1 sugiere una gran cantidad de hierro, oxígeno, manganeso y silicio lo cual, debido a los componentes del óxido y el lugar donde se realiza el análisis, se sugiere la formación de silicato de hierro conocido como fayalita (Fe_2SiO_4) en la interface oxido-metal. El punto P2 sugiere una menor cantidad hierro, oxígeno, manganeso y no está presente el silicio. Como ha sido ya bien estudiado, en este lugar se sugiere la presencia de la fase de wustita pero dopada con manganeso (Fe,MnO), lo cual es muy común en aceros que presentan este elemento [11]. El punto denominado P3 se encuentra en una región bien definida que se encuentra localizada sobre la fase magnetita, Fe_3O_4 , El espectro de composición química realizado en modo puntual que se muestra en la Figura 4.13, además de incluir la presencia de oxígeno y hierro como es normalmente esperado, se encuentra el elemento manganeso, lo que sugiere que la fase magnetita, se encuentra también dopada con el elemento manganeso y su fórmula puede expresarse como $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$.

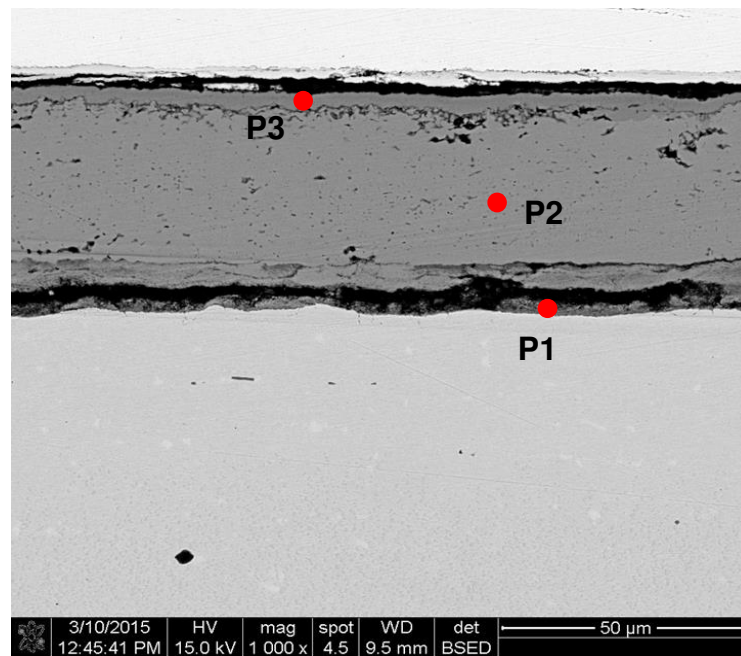


Figura 4.9 Micrografía de MEB obtenida de la muestra 25TiBO oxidada a 800°C durante 15 minutos

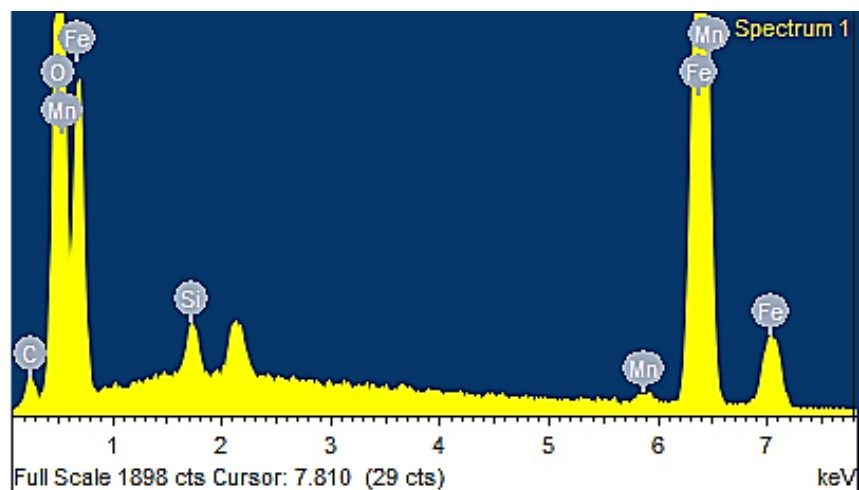


Figura 4.10 Espectro de composición química zona P1 en la Figura 4.9

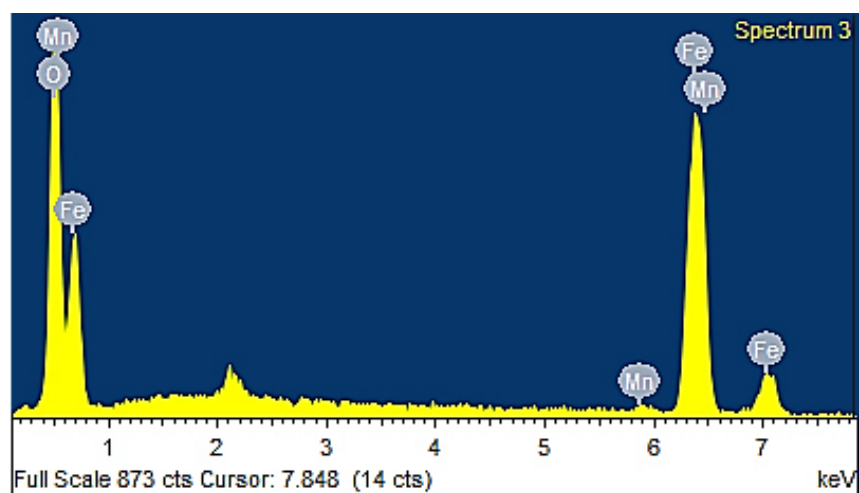


Figura 4.11 Espectro de composición química zona P2 en la Figura 4.9

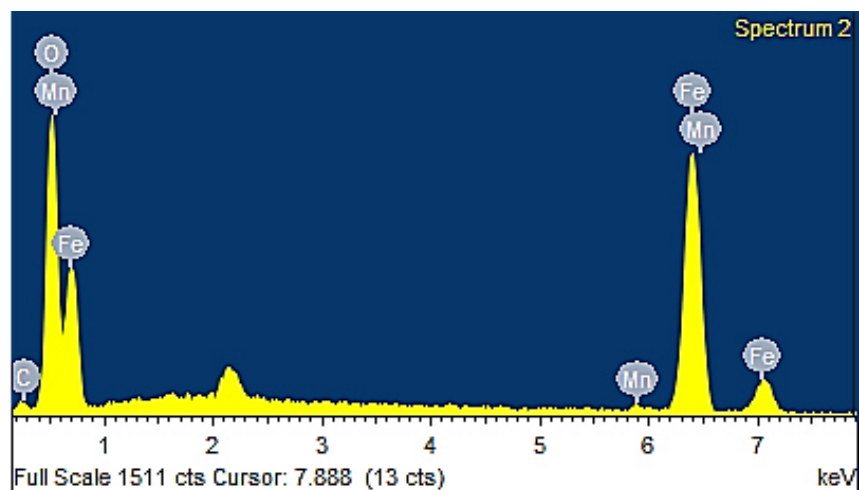


Figura 4.12 Espectro de composición química zona P3 en la Figura 4.9

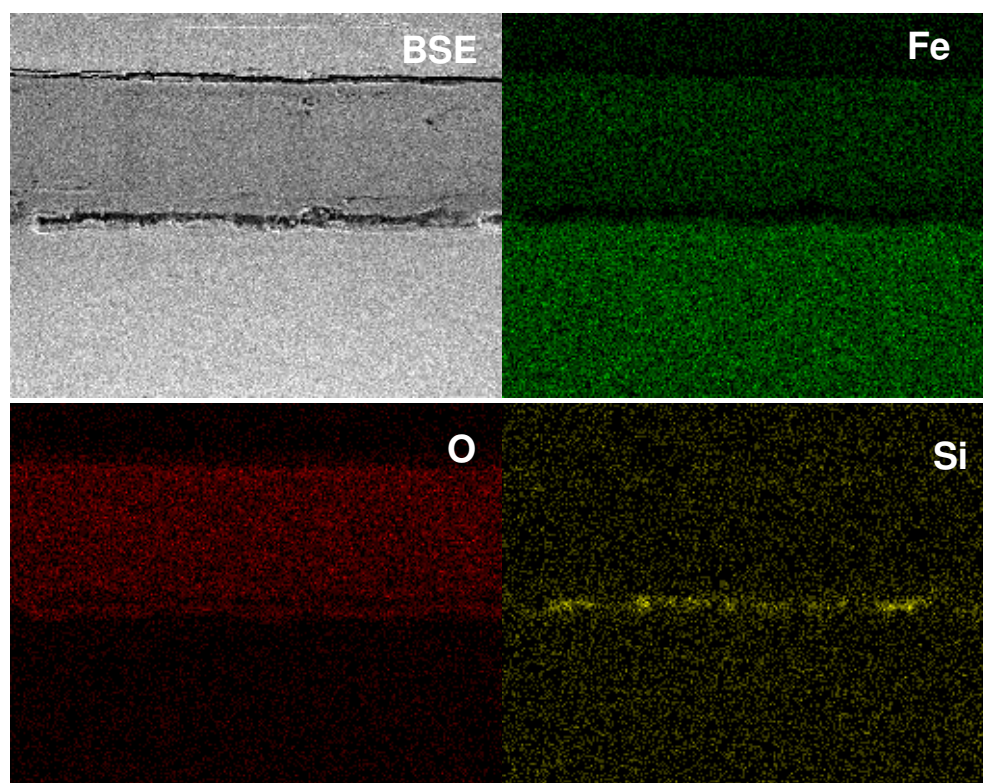


Figura 4.13 Mapeo de rayos-X de concentración de elementos en el acero 25TiBO oxidado a 800°C.

Como se mencionó anteriormente, La caracterización de acero 25TiBo para los 5 tiempos de oxidación para esta temperatura fue muy similar en cuanto a composición de fases y morfologías de óxidos, variando el espesor de la capa.

Los espectros de composición química que fueron obtenidos del análisis puntual así como también el mapeo de concentración de elementos en la muestra mediante rayos-X dieron como resultado que para esta temperatura existe una alta concentración de hierro, oxígeno y silicio en la zona localizada como inmediatamente después de la interfase metal-óxido.

La Figura 4.13 presenta la concentración de hierro oxígeno y silicio en la capa de óxido, en la cual puede observarse el crecimiento uniforme de esta capa. Esta información corrobora que los resultados obtenidos del estudio son correctos.

Se puede apreciar en ambas gráficas el crecimiento de los óxidos Fe_2O_3 , Fe_3O_4 y $(\text{Fe},\text{Mn})\text{O}$ los cuales son característicos en aceros cuando son expuestos a condiciones de oxidación a alta temperatura en aire seco como atmósfera oxidante [11]. La diferencia recae simplemente en la cantidad de óxido que se presenta para una u otra condición.

4.3.1.3.2 Aceros 15B34 oxidado a 800°C

En la Figura 4.14 se muestra la microestructura obtenida en el MEB del óxido formado al calentar la muestra durante 15 minutos a 800°C en aire seco. Las Figuras 4.15, 4.16 y 4.17 muestran los espectros de composición química de cada una de las zonas de la micrografía (puntos P1, P2 y P3 respectivamente). Además la figura 4.18 muestra el mapeo de concentración de elementos por rayos-X realizados a la muestra.

La Figura 4.18 muestra un imagen de electrones retro-dispersados de la capa de óxido formada al oxidar el acero 15B34 (0.0020%wtB) durante 15 minutos en una atmosfera de aire seco. Al igual que en los casos anteriormente descritos, se observa una capa de óxido con tres fases bien definidas las cuales se identifican por los puntos P1, P2 Y P3 respectivamente y que también muestran cambios en su tonalidad. El espectro de composición química de la región denominada P1 que se

muestra en la Figura, 4.15, sugiere la presencia de los elementos, hierro, oxígeno, silicio, cromo y manganeso. La presencia de los elementos hierro, oxígeno y silicio es de esperarse porque en esta región, como había sido discutido con anterioridad se forma la fase fayalita Fe_2SiO_4 . Lo que puede resultar extraño es la presencia de los elementos Cr y Mn. Este fenómeno se puede explicar en base a la movilidad iónica a través de la capa, de óxido, la cual se reduce por dos factores.

- 1) La presencia de la capa fayalita aparece a través del movimiento iónico y electrónico es restringido y más a temperaturas por debajo de los 1000°C [52].
- 2) El bajo coeficiente de difusión de cromo en hierro [51]

Los espectros de composición química que se muestra en las Figuras 4.16 y 4.17, al igual que en los aceros anteriormente estudiados, solo incluyen la presencia de oxígeno y hierro, que sugieren la formación de las fases wüstita y magnetita respectivamente.

En el espectro de la Figura 4.15 se presenta los elementos hierro, oxígeno, manganeso y con una mayor cantidad el silicio, se comprueba con la Figura 4.18 que presenta el mapeo de rayos-X la concentración de elementos que se presenta el elemento de silicio en la capa intermetálica.

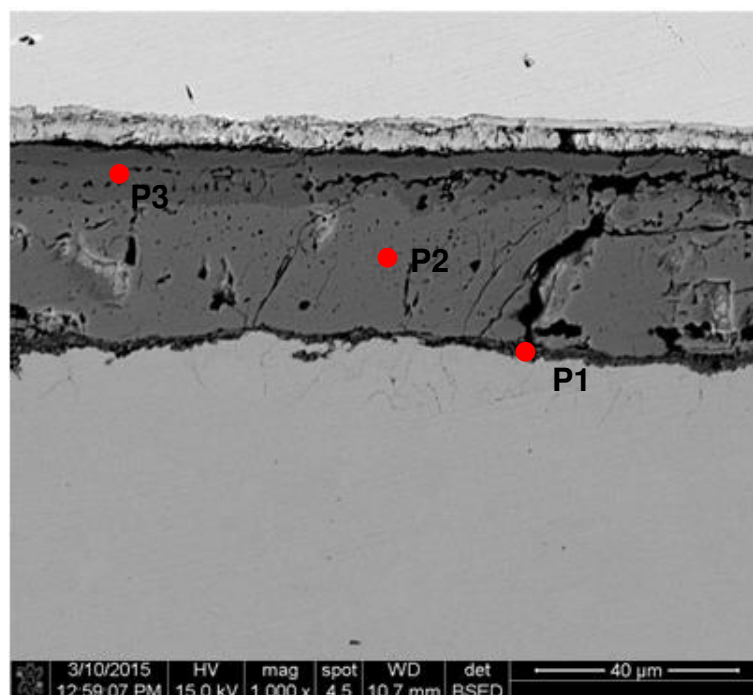


Figura 4.14 Micrografía de MEB obtenida de la muestra de acero 15B34 oxidado a 800°C durante 15 minutos.

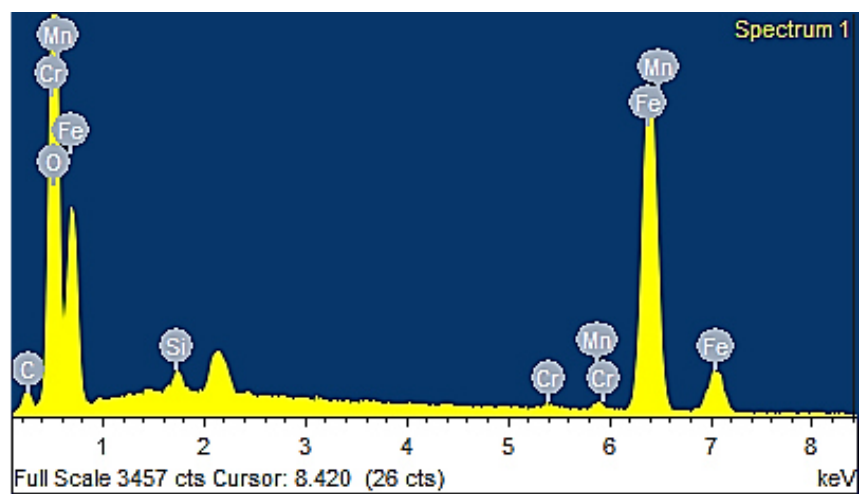


Figura 4.15 Espectro de composición química de la zona P1 en la Figura 4.14

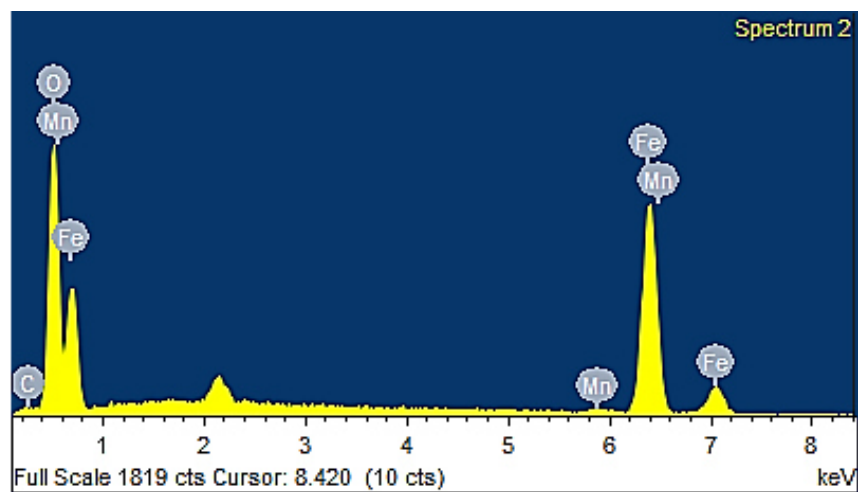


Figura 4.16 Espectro de composición química de la zona P2 en la Figura 4.14

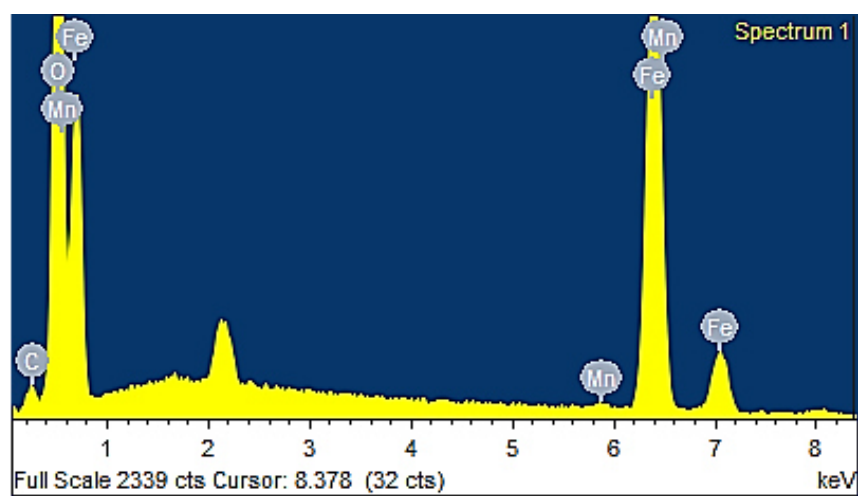


Figura 4.17 Espectro de composición química de la zona P3 en la Figura 4.14

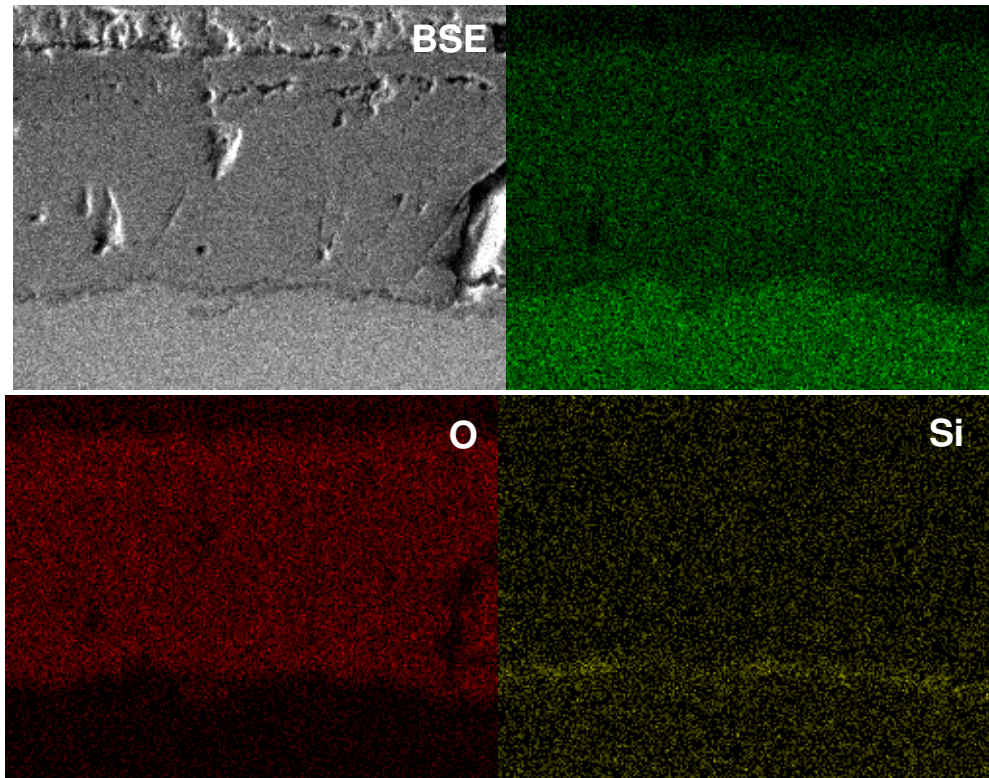


Figura 4.18 Mapeo de rayos-X de concentración de elementos en el acero 15B34 oxidado a 800°C

4.3.1.3.3 Acero 24TiBO oxidado a 800°C

En la Figura 4.19 se muestra la micrografía en sección transversal obtenida a través de este microscopio del óxido formado de exponer la 800° C en una atmosfera oxidante en aire seco. La Figura 4.23 muestra un imagen de electrones retro-dispersados de la capa de óxido formada al oxidar el acero 24TiBO (0.0004%wtB) durante 15 minutos. Al igual que en los casos anteriormente descritos, se observa una capa de óxido con tres fases bien definidas las cuales se identifican por los puntos P₁, P₂ Y P₃ respectivamente y que también muestran cambios en su tonalidad. El espectro de composición química de la región denominada P₁ que se muestra en la Figura, 4.20, sugiere la presencia de los elementos, hierro, oxígeno, silicio y manganeso además se observó una maca con mayor espesor de capa fayalita a través de un analizador de imágenes. La presencia de los elementos hierro, oxígeno y silicio es de esperarse porque en esta región, como había sido discutido con anterioridad se forma la fase fayalita Fe₂SiO₄. Lo que puede resultar extraño es la presencia del elemento Mn lo cual es muy móvil

y tiende a migrar hacia las fases wüstita FeO y magnetita Fe_3O_4 . Este fenómeno se puede explicar en base a la movilidad iónica a través de la capa de óxido.

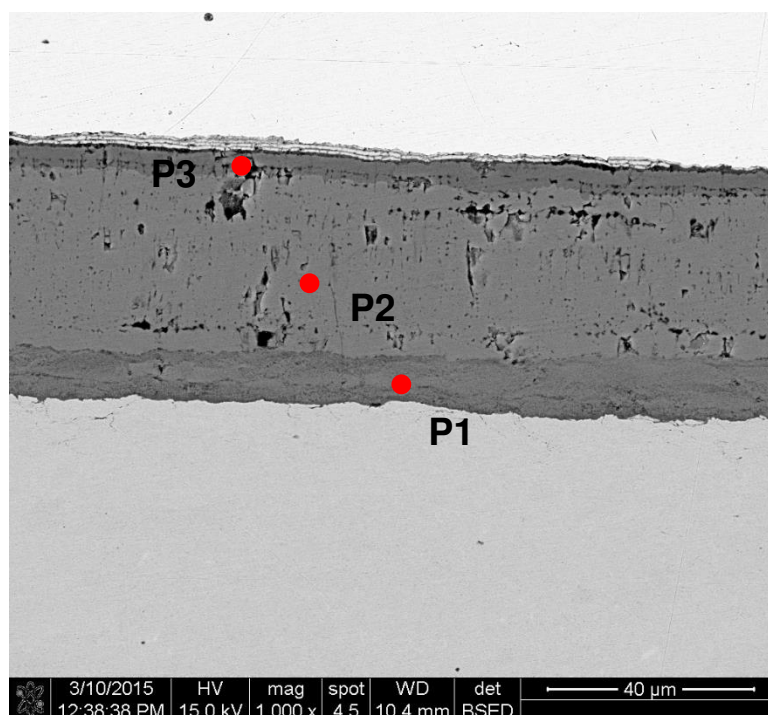


Figura 4.19 Micrografía de MEB obtenida de la muestra 24TiBO oxidada a 800°C durante 15 minutos.

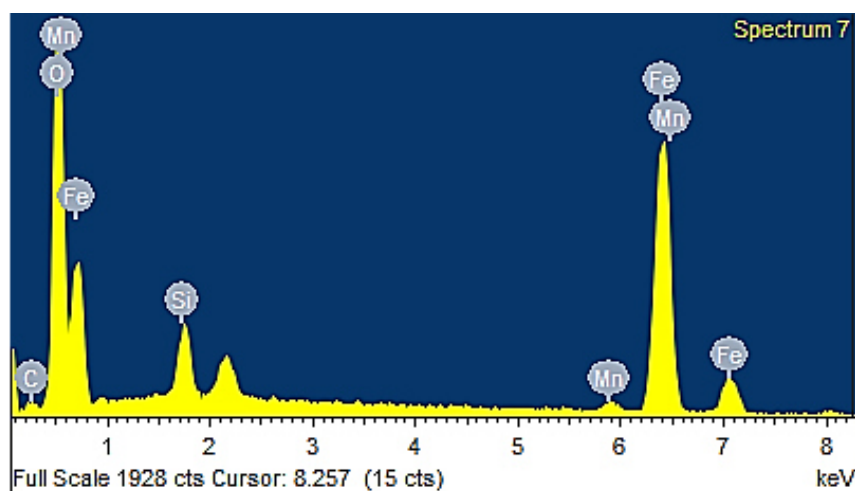


Figura 4.20 Espectro de composición química en la zona P1 en la Figura 4.19.

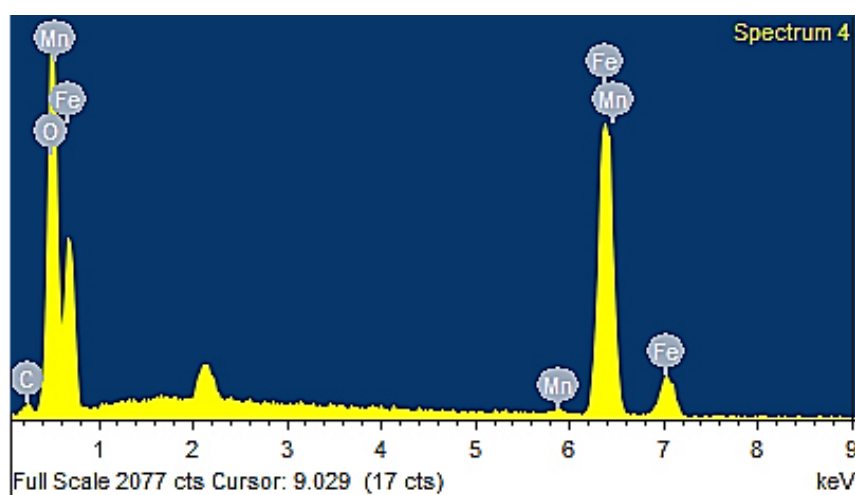


Figura 4.21 Espectro de composición química en la zona P2 en la Figura 4.19

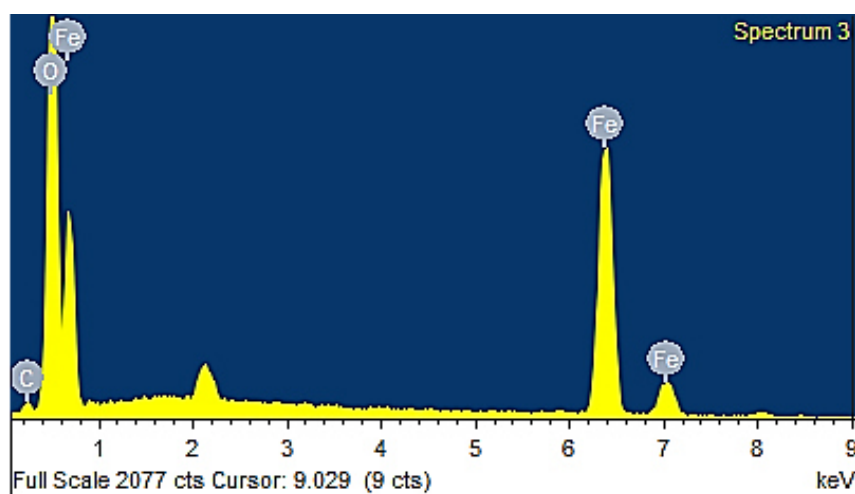


Figura 4.22 Espectro de composición química en la zona P3 en la Figura 4.19

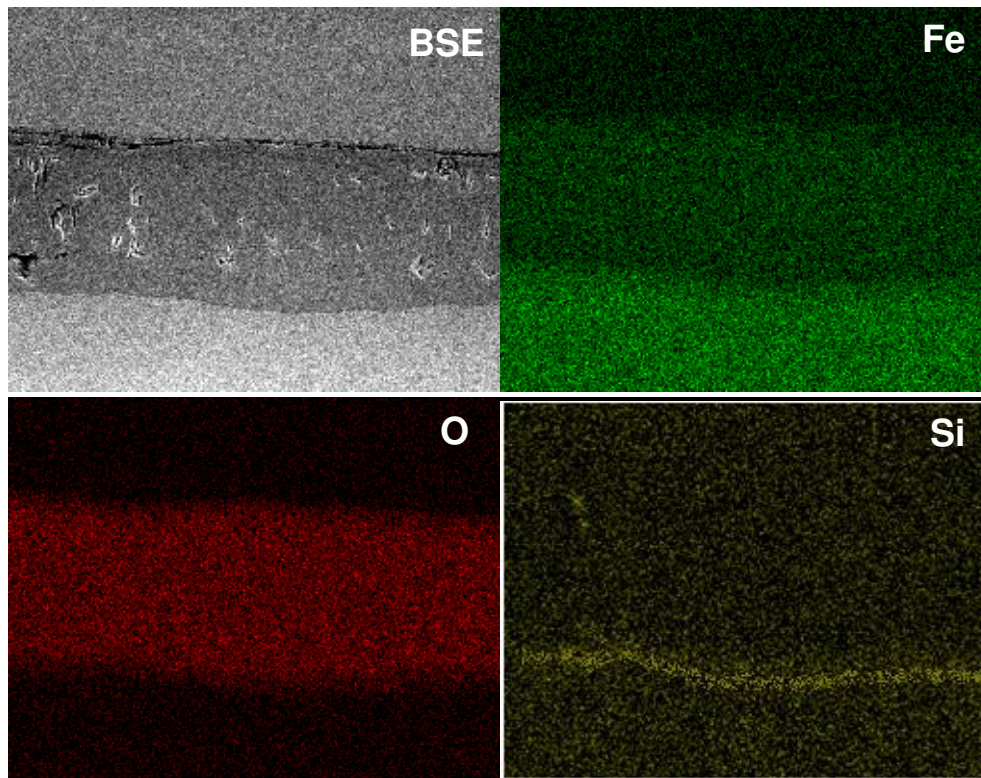


Figura 4.23 Mapeo de elementos de rayos-X de concentración de elementos en el acero 24TiBO oxidado a 800°C durante 15 minutos.

4.3.1.3.4 Acero 25TiBO oxidado a 900° C

Los resultados obtenidos de las muestras en condición de 900°C durante 15 minutos se presenta en la Figura 4.24 El espectro de composición química obtenidos del análisis de rayos-X en el MEB de los puntos P₁, P₂ y P₃ se muestran en las Figuras 4.25, 4.26 y 4.27, al igual de caso anterior, se hace notar la diferencia en cantidad de silicio que se registra en el análisis. La diferencia entre esta muestra es la presencia de titanio en el punto P₁ en ciertas zonas de la capa que se forma en la interfase óxido-metal. Otra diferencia importante es que comparada con la capa de óxido que creció en el mismo acero pero a 800°C es que, a 900°C, es posible identificar una gran cantidad de zonas de nucleación de la fase magnetita dentro de wüstita. Este fenómeno se relaciona directamente con la pérdida de adhesión de la capa de óxido la cual se nota claramente en la Figura 4.24 en la región que muestra a interfase óxido-metal. Al estar separada la capa de óxido, la difusión de iones metálicos desde la matriz del material hacia la capa de óxido se

restringe solo a algunas zonas, por tal motivo el crecimiento posterior de la fase magnetita se llevará a cabo mediante la oxidación de la fase wüstita.

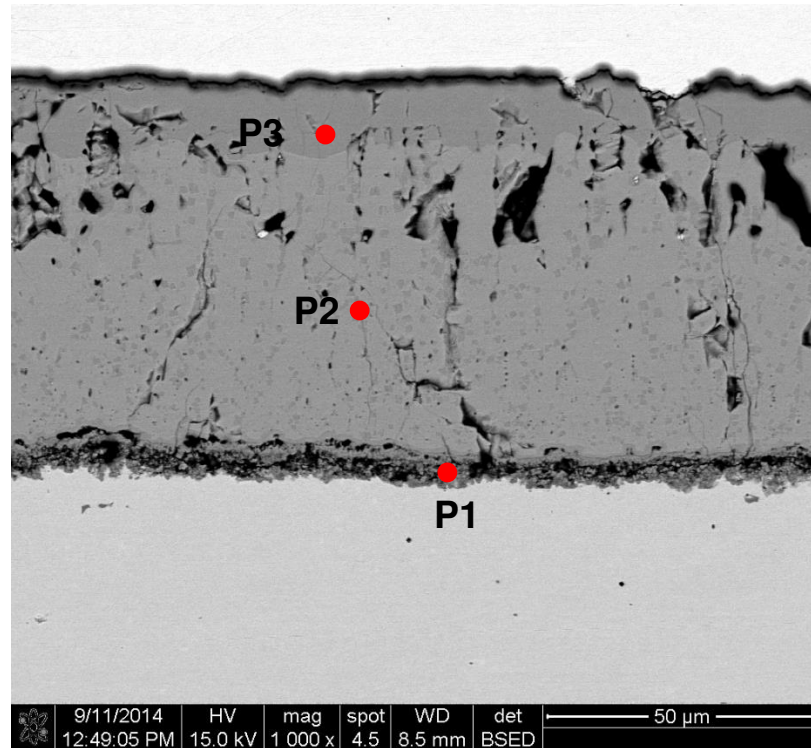


Figura 4.24 Micrografía de MEB obtenida de la muestra de acero 25TiBO oxidado a 900° C durante 15 minutos

Las Figuras 4.25, 4.26 y 4.27 muestran los espectros de composición química de cada uno de los puntos mostrados en la micrografía (P1, P2 y P3 respectivamente). La Figura 4.28 muestra el mapeo de rayos-X realizados a la muestra para obtener la concentración de los elementos presentes en la capa de óxido en la interfase óxido-metal. En particular, el espectro de composición química que se presenta en esta figura sugiere que, además de los elementos típicos de esta región, silicio, hierro y manganeso, la capa de óxido incluye la presencia del elemento titanio, el cual su presencia en este sitio no es común debido al contenido tan bajo del elemento en la aleación. Esto sugiere que la velocidad de difusión de Ti en el óxido es muy baja y, como el elemento no es muy móvil, se le encuentra en regiones del acero que ya han sido oxidadas.

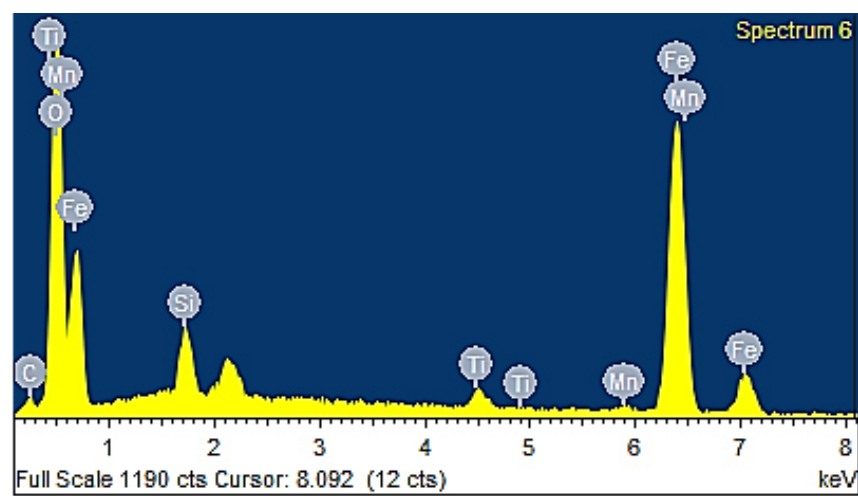


Figura 4.25 Espectro de composición química de la zona P1 en la Figura 4.24

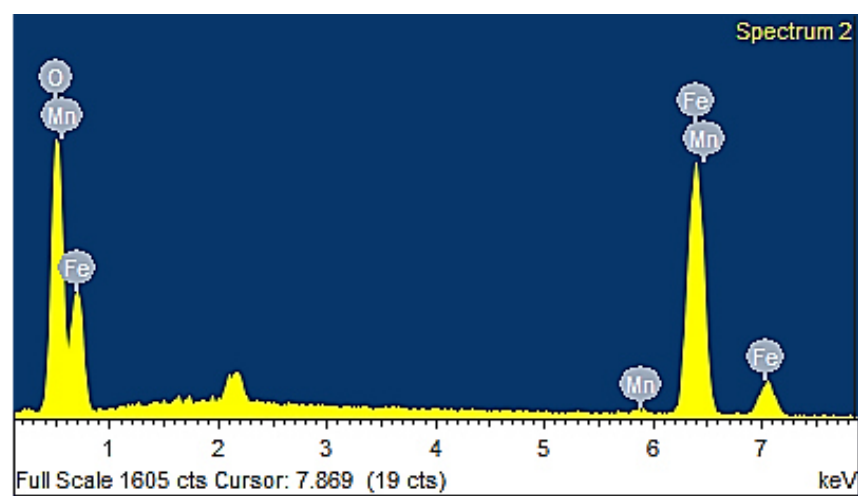


Figura 4.26 Espectro de composición química de la zona P2 en la Figura 4.24

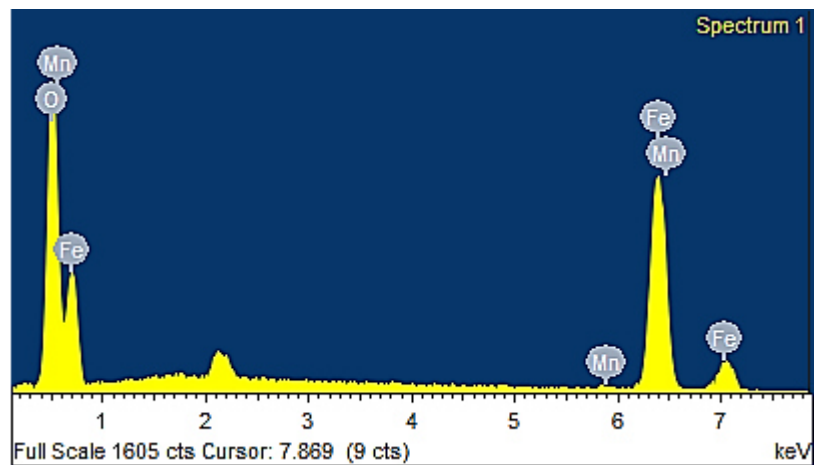


Figura 4.27 Espectro de composición química de la zona P3 en la Figura 4.24

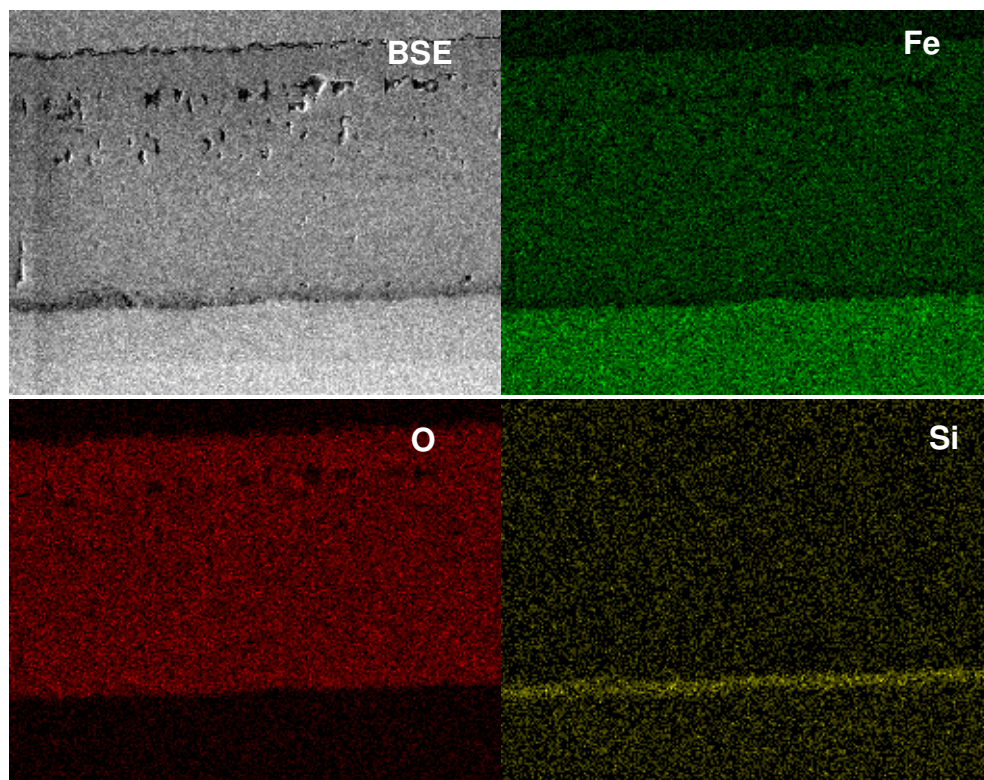


Figura 4.28 Mapeo de rayos-X de concentración de elementos presentes en el acero 25TiBO oxidado a 900° C

Como puede apreciarse en la Figura 4.28, se presentó una alta concentración de hierro, oxígeno y silicio en la interfase metal-óxido y que sugiere la formación de una capa estable de fayalita en este sitio. Dicha capa se muestra con un aspecto regular a través de toda la superficie de la muestra.

El espectro de rayos-X obtenido para la zona P₁ comprueba la existencia de un alto contenido de silicio en el óxido lo que prueba la existencia de fayalita en la base del metal además en este mismo punto se presentó el elemento de titanio en ciertas zonas de la capa. Los espectros de las zonas P₂ y P₃ solo indican la presencia de hierro, oxígeno, silicio y manganeso.

Asimismo se observó que, conforme se incrementa la temperatura de oxidación, la capa de óxido tiende a perder adhesión promoviendo así la nucleación y crecimiento de la fase de óxido magnetita dentro de la fase wüstita.

El mapeo de rayos-X que se muestra en la Figura 4.28 corrobora por medio de la concentración de elementos presentes en la muestra, presenta un mayor espesor de la capa de óxido.

4.3.1.3.5 Acero 15B34 oxidado a 900°C

Los resultados obtenidos de las muestras en condición de 900°C durante 15 minutos se presentan en la Figura 4.29 muestra el espectro de composición química obtenidos del análisis de rayos-X en el MEB de los puntos P₁, P₂ y P₃ se muestran en las Figuras 4.30, 4.31 y 4.32, al igual de caso anterior, se hace notar la diferencia en cantidad de silicio que se registra en el análisis. La diferencia entre esta muestra es la presencia de titanio en el punto P₁ en ciertas zonas de la capa que se forma en la interfase óxido-metal. Otra diferencia importante es que comparada con la capa de óxido que creció en el mismo acero pero a 800°C es que a 900°C es posible identificar pequeña cantidad de zonas de nucleación de la fase magnetita dentro de la fase wüstita. Este fenómeno se relaciona directamente con una mejor adhesión de la capa óxido la cual se nota claramente en la Figura 4.29 en la región que muestra a interfase óxido-metal. Al estar más adherida la capa de óxido facilitando la difusión de iones metálicos desde la matriz del material hacia

la capa de óxido lo cual presenta una menor nucleación se restringe solo a algunas zonas, por tal motivo el crecimiento posterior de la fase magnetita Se llevará a cabo mediante la oxidación de la fase wüstita.

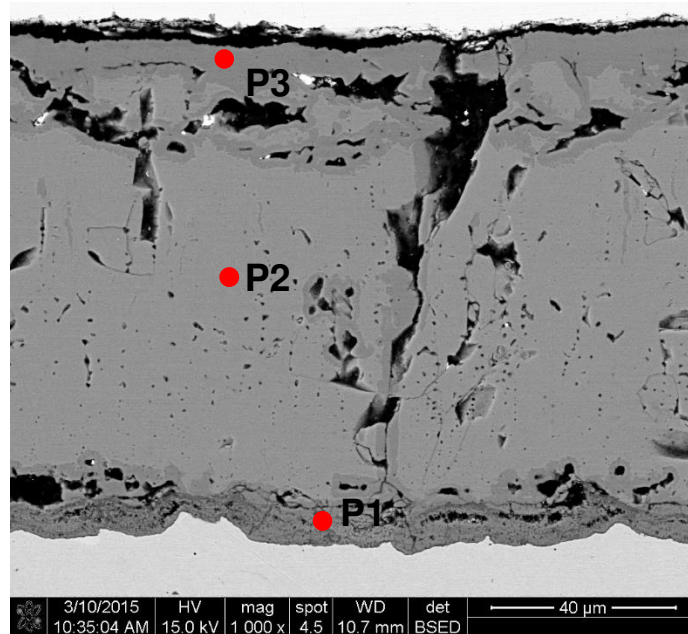


Figura 4.29 Micrografía de MEB obtenida de la muestra 15B34 oxidada a 900°C durante 15 minutos.

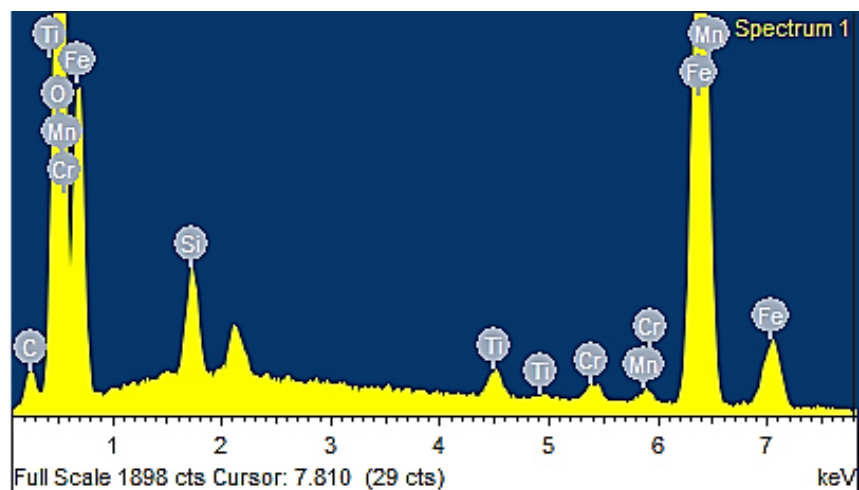


Figura 4.30 Espectro de composición química en la zona P1 en la Figura 4.29

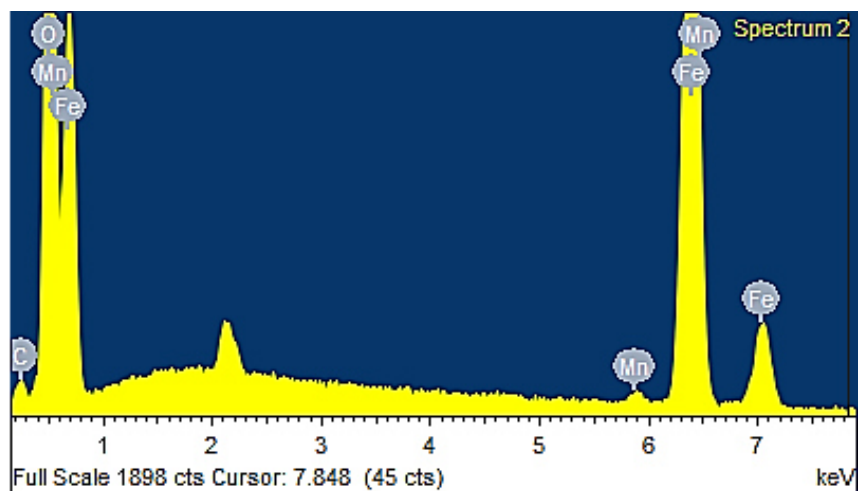


Figura 4.31 Espectro de composición química en la zona P2 en la Figura 4.29

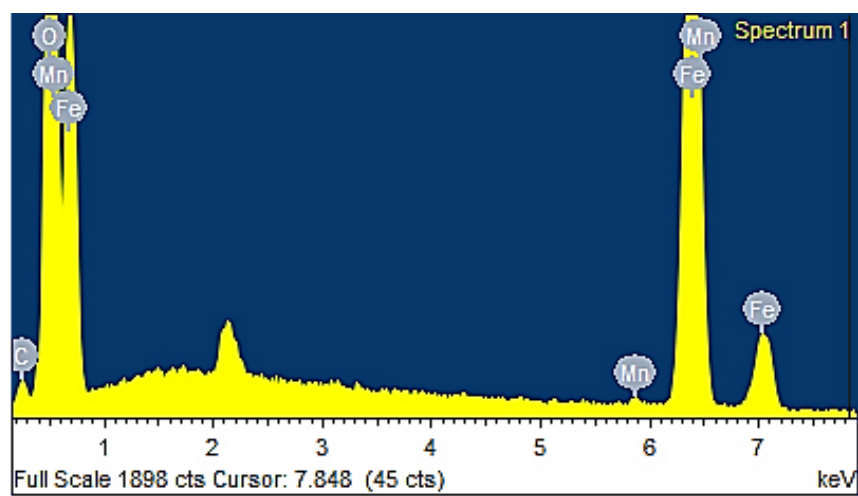


Figura 4.32 Espectro de composición química en la zona P3 en la Figura 4.29

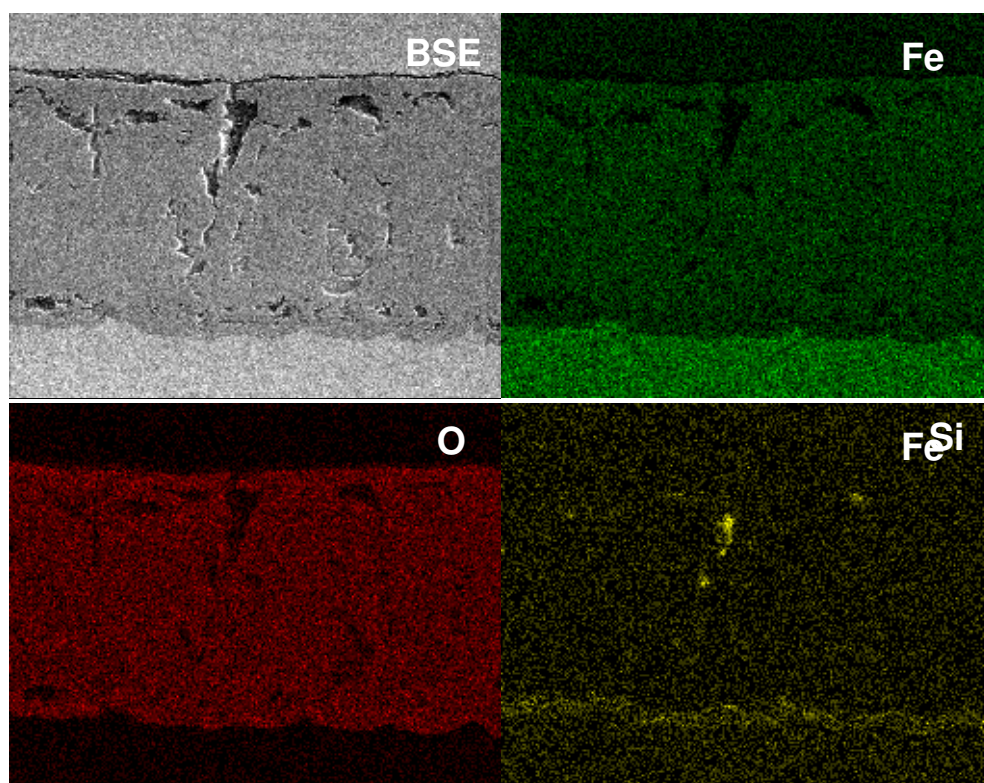


Figura 4.33 Mapeo de elementos de rayos-X de concentración de elementos en el acero 15B34 oxidado a 900°C durante 15 minutos.

En la Figura 4.33 se presenta una imagen de electrones retro-dispersados y el mapeo de rayos-X de los elementos presentes en la capa para la sección transversal de la muestra en la Figura 4.29. De esta Figura es posible comprobar que el crecimiento de óxido se realiza mediante la oxidación de la matriz, que la capa está compuesta de 4 fases, una rica en silicio localizada en la interfase óxido-metal y tres fases ricas en hierro que crece después de la capa mencionada y la existencia de porosidad en la capa como indicativo de difusión en estado sólido y que prueba que el crecimiento es parabólico.

4.3.1.3.6 Acero 24TiBO oxidado a 900°C

Los resultados obtenidos de las muestras en condición de 800°C durante 15 minutos se presenta en la Figura 4.19 el espectro de composición química obtenidos del análisis de rayos-X en el MEB de los puntos P₁, P₂ y P₃ se muestran en las Figuras 4.20, 4.21 y 4.22, al igual de caso anterior, se hace notar la diferencia en cantidad de silicio que se registra en el análisis en el P₁. Otra diferencia importante es que comparada con la capa de óxido que creció en el mismo acero pero a 800°C es que a 900°C es posible identificar una gran cantidad de zonas de nucleación de la fase magnetita dentro de la fase wüstita. Este fenómeno se relaciona directamente con la pérdida de adhesión de la capa de óxido la cual se nota claramente en la Figura 4.19 en la región que muestra a interfase óxido-metal. Al estar separada la capa de óxido la difusión de iones metálicos desde la matriz del material hacia la capa de óxido se restringe solo a algunas zonas, por tal motivo el crecimiento posterior de la fase magnetita. Se llevará a cabo mediante la oxidación de la fase wüstita, lo cual a esta temperatura presenta un mayor nucleación que los resultados anteriores.

En la Figura 4.34 muestra la micrografía en sección transversal obtenida a través de este microscopio del óxido formado de exponer la 900° C en una atmosfera oxidante en aire seco. Las Figuras 4.35, 4.36 y 4.37 muestran el análisis por EDAX los puntos P₁, P₂ y P₃ respectivamente marcados en la Figura 4.4 el punto P₁ sugiere una gran cantidad de hierro, oxígeno, manganeso y silicio lo cual, debido a los componentes del óxido y el lugar donde se realiza el análisis, se sugiere la formación de fayalita (Fe₂SiO₄) sobre la superficie de la matriz. El punto P₂ sugiere una menor cantidad hierro, oxígeno, manganeso y no está presente el silicio, y se sugiere la formación de wüstita dopada con manganeso (Fe,Mn)O. Este fenómeno se relaciona directamente con la gran afinidad que tiene el manganeso y el oxígeno. Se presenta un menor cantidad de oxígeno, hierro y manganeso, lo cual sugiere la formación de hematita dopada con manganeso (Fe₂Mn)O₃, además presenta la

nucleación de magnetita dentro de wüstita debido a la pérdida de adhesión de la capa de óxido.

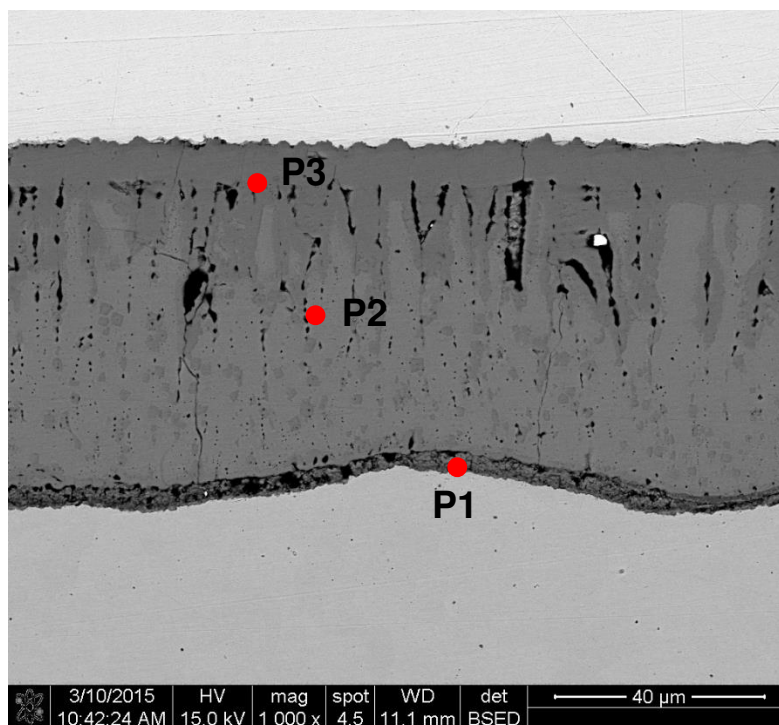


Figura 4.34 Micrografía de MEB obtenida de la muestra 24TiBO oxidada a 900°C durante 15 minutos.

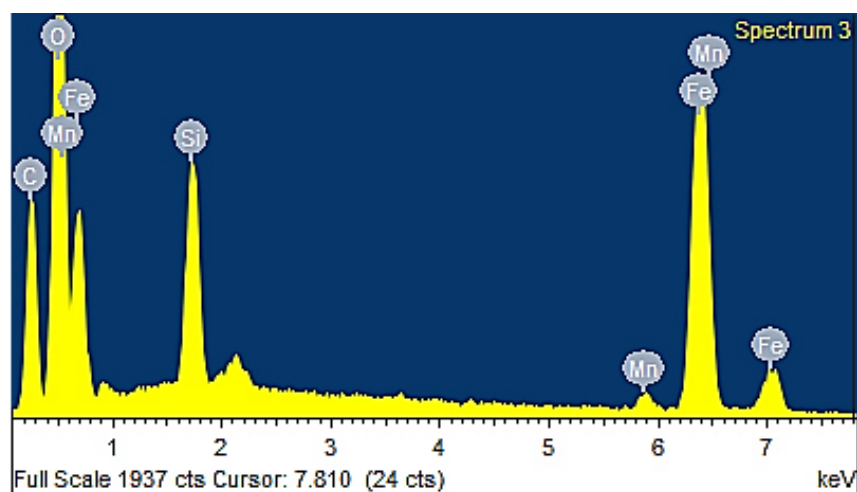


Figura 4.35 Espectro de composición química en la zona P1 en la Figura 4.34

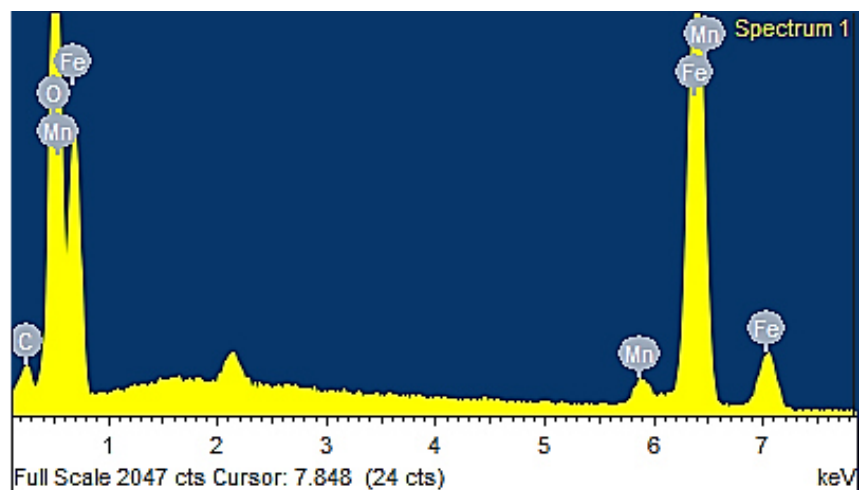


Figura 4.36 Espectro de composición química en la zona P2 en la Figura 4.34

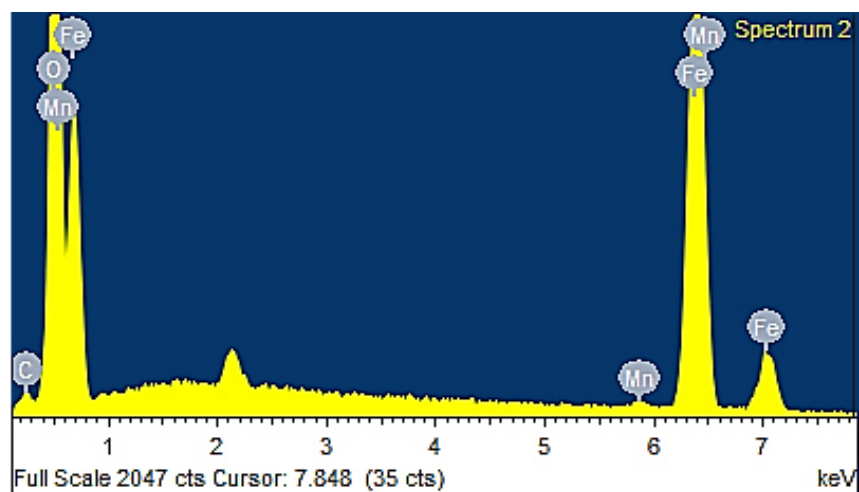


Figura 4.37 Espectro de composición química en la zona P3 en la Figura 4.34

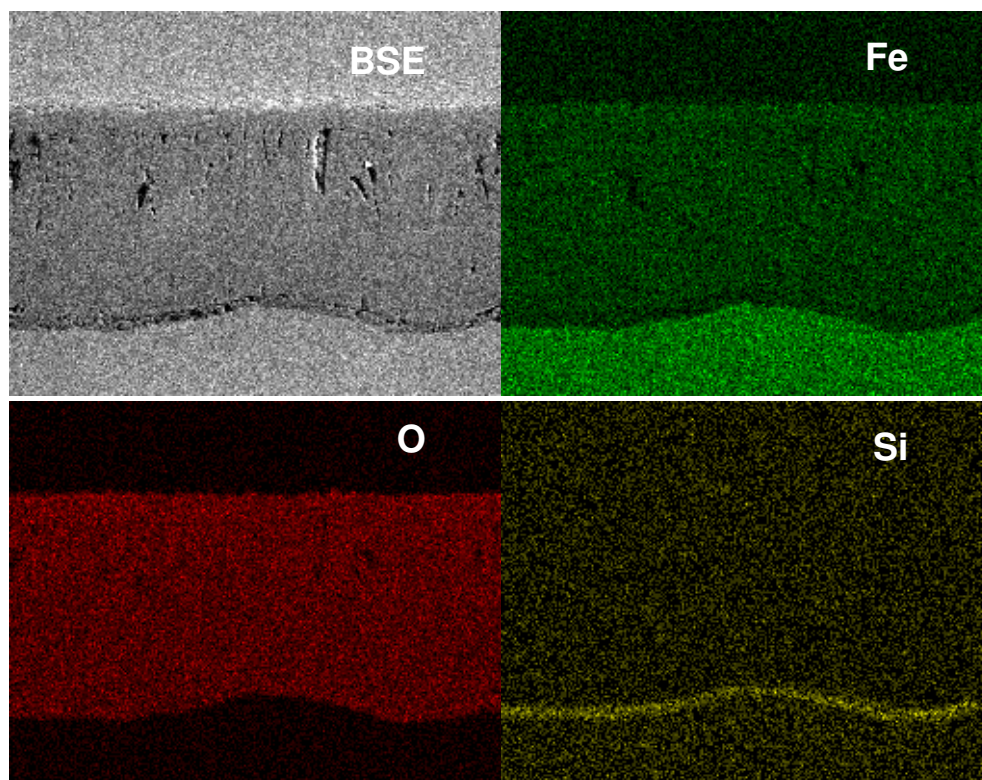


Figura 4.38 Mapeo de elementos de rayos-X de concentración de elementos en el acero 24TiBO oxidado a 900°C durante 15 minutos.

A continuación se presentan los contenidos de titanio y boro en los tres aceros en relación al espesor de la capa intermetálica fayalita.

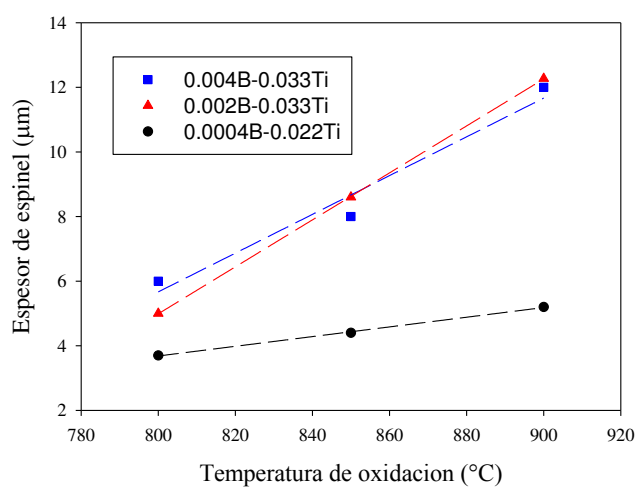


Figura 4.39 Espesores de la capa de fayalita en relación al contenido de boro y titanio en los aceros.

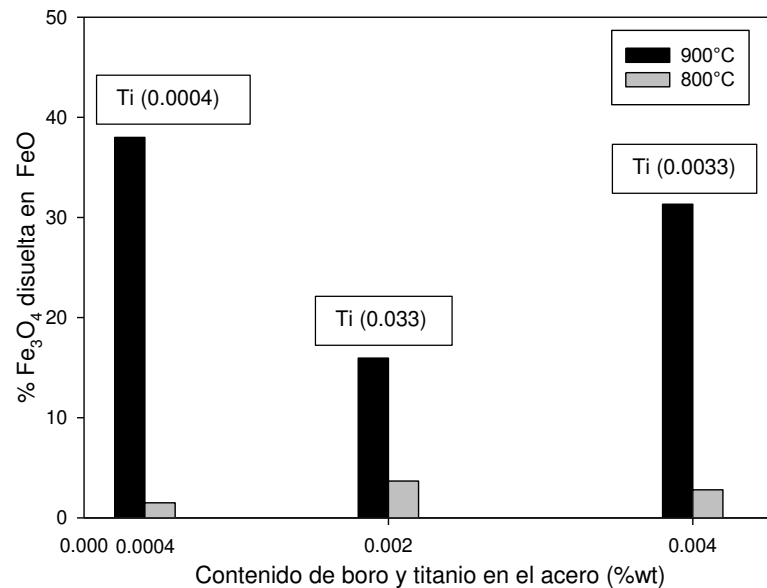


Figura 4.40 Porcentaje de magnetita nucleada en wüstita

La información que sugieren los análisis de las secciones transversales en el MEB, existe una diferencia microestructural importante entre las capas de óxidos formados a 800 y 900°C la cuales son:

- Los óxidos formados a 900°C presentan una adhesión más deficiente que los óxidos formados a 800°C.
- Los óxidos formados a 900°C contienen una mayor cantidad de magnetita comparada con los óxidos que se formaron a 800°C.
- A menor a 0.0020%w y por encima de 0.0020%w contenido de boro a 900°C se tiende a una mayor nucleación de magnetita.
- Entre el contenido de 0.0020%w de boro se presenta menor nucleación, porque la capa de óxido presenta mejor adhesión.

Esta información fue corroborada con las imágenes de MEB obtenidas para cada acero y así sucesivamente.

4.6 Resultados de estudio de la cinética de decapado de aceros.

A continuación se presentan los resultados obtenidos del proceso de decapado de los tres aceros oxidados a 800°C y 900°C durante un tiempo de 15 minutos. Todos los aceros fueron oxidados bajo las mismas condiciones y fueron expuestos a un tiempo total de decapado de 5 minutos en una solución ácida en contenidos de ácido clorhídrico al 14% a 80°C simulando el proceso actual de decapado de aceros.

Se observa en las curvas de decapado que a una temperatura de 800°C se presenta un menor espesor de la capa fayalita, además se observa que dicha capa presenta buena adhesión, por lo tanto la remoción de la capa de óxido tiende a retrasar la degradación debido a que el ácido clorhídrico tiene que atacar, a la capa de fayalita, que presenta alta resistencia. De esta manera el desprendimiento de la capa es más lento. En cambio a 900°C en las tres muestras se decapan a las mismas condiciones, en este caso se observa que la remoción de la capa de óxido tiende es mayor en poco tiempo de estar en contacto con la solución ácida, esto es debido a que esta temperatura en las tres muestras estudiadas presenta una separación de la capa de óxido de la matriz de acero, por tal motivo, al ser removido el óxido el ataque de la solución en la matriz de acero como se observa en la Figura 4.40, 4.41, 4.42.

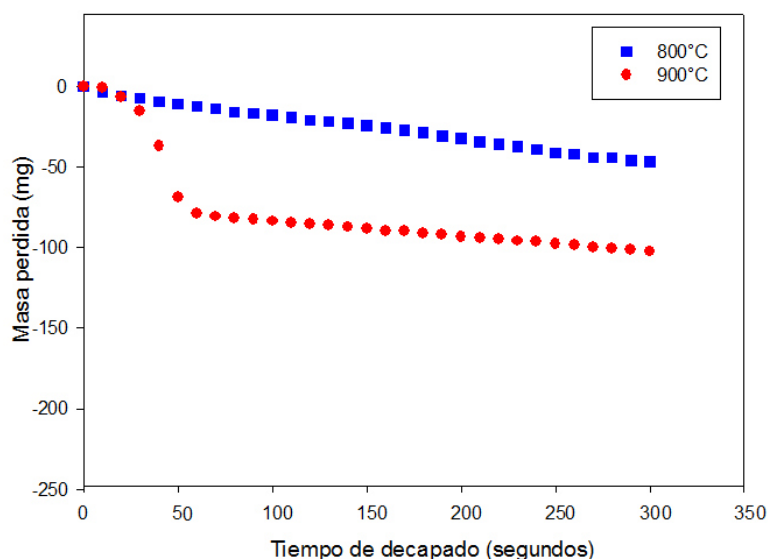


Figura 4.41 Curva de decapado del acero 25TiBO a 800°C y 900°C durante 15 minutos de oxidación en un tiempo de decapado de 5 minutos.

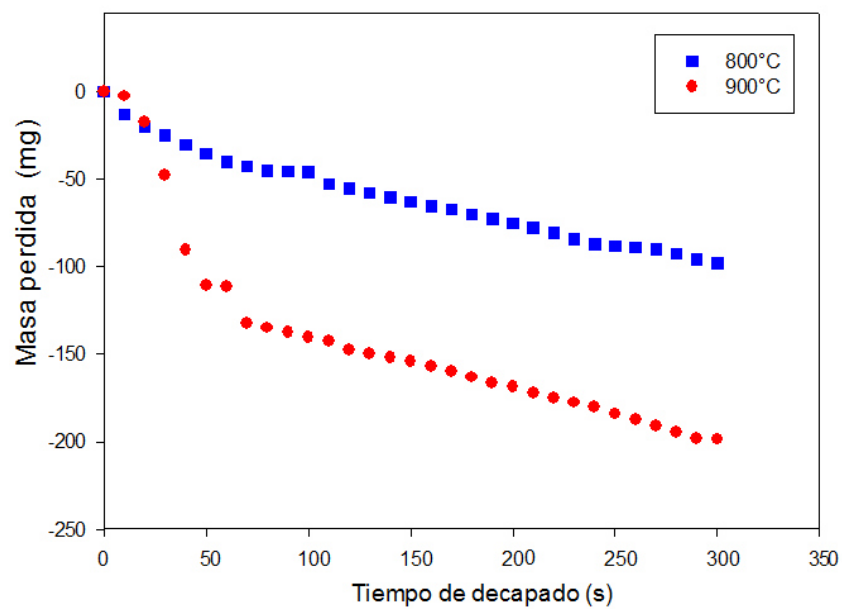


Figura 4.42 Curva de decapado del acero 15B34 a 800° y 900°C durante 15 minutos de oxidación en un tiempo de decapado de 5 minutos.

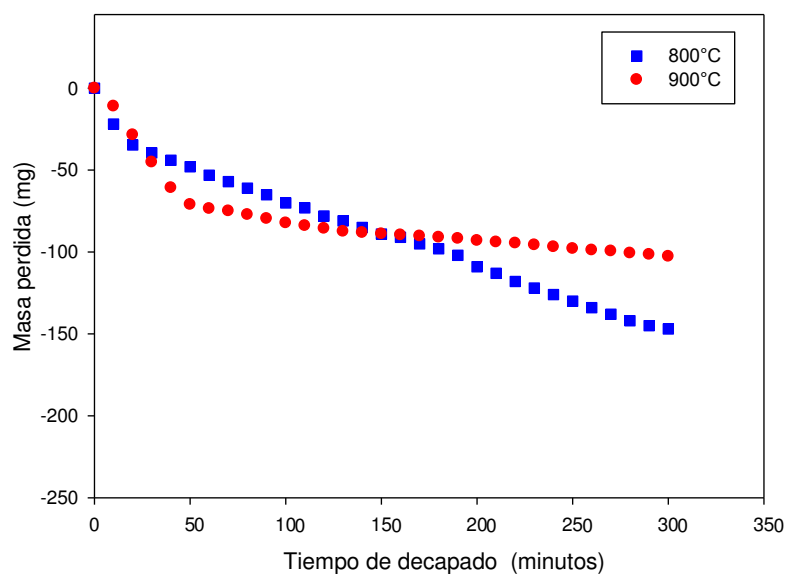


Figura 4.43 Curva de decapado del acero 24TiBO a 800° y 900°C durante 15 minutos de oxidación en un tiempo de decapado de 5 minutos.

4.7 Topografía de la superficie de óxido.

Además se determinó la topografía de la superficie microscopio confocal de las muestras decapada y se puede observar el daño presentado en cada una de las muestras en función al tiempo del decapado y de la temperatura, se asocia a una degradación de la superficie. Esta clase de degradación deja como evidencia que a temperatura de 800°C se presenta una mayor degradación debido al ácido que ataca la capa de óxido removiéndola fácilmente por lo tanto deja al metal en descubierto y genera un ataque al metal y a una temperatura de 900°C se presenta una menor rugosidad debido a que remueve la capa de óxido y después al metal realizando un efecto de pulido químico localizado, la topografía de las condición a 850° de los tres aceros se encuentran en el apéndice (E)

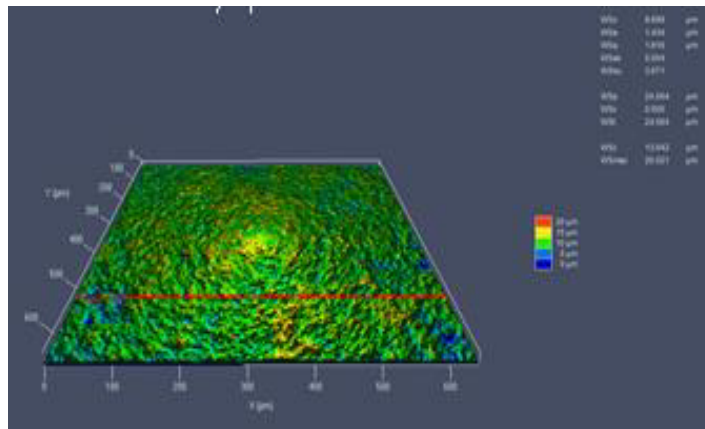


Figura 4.44 Topografía de la superficie en la muestra en acero 25TiBO a 800°C durante 15 minutos de oxidación y decapado a 5 minutos.

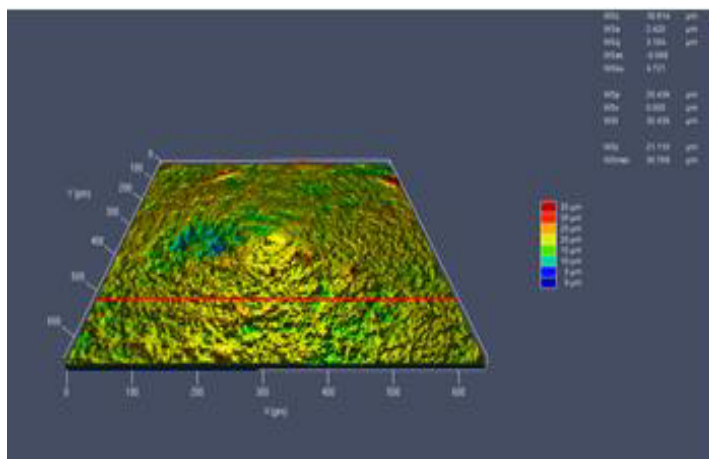


Figura 4.45 Topografía de la superficie en la muestra en acero 15B34 a 800°C durante 15 minutos de oxidación y decapado a 5 minutos.

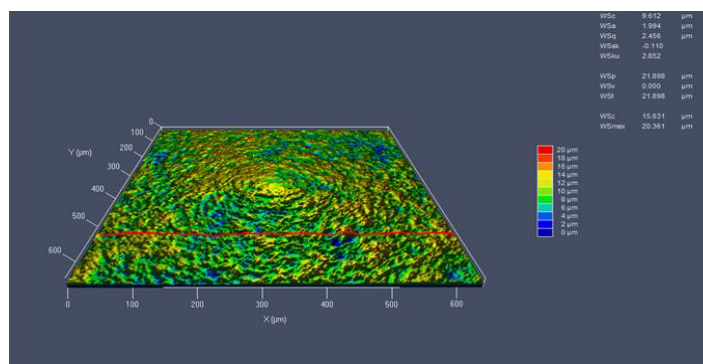


Figura 4.46 Topografía de la superficie en la muestra en acero 24TiBO a 800°C durante 15 minutos de oxidación y decapado a 5 minutos.

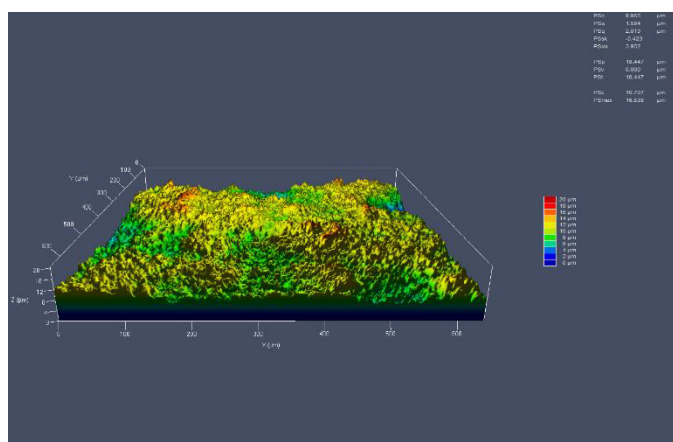


Figura 4.47 Topografía de la superficie en la muestra en acero 25TiBO a 900°C durante 15 minutos de oxidación y decapado a 5 minutos.

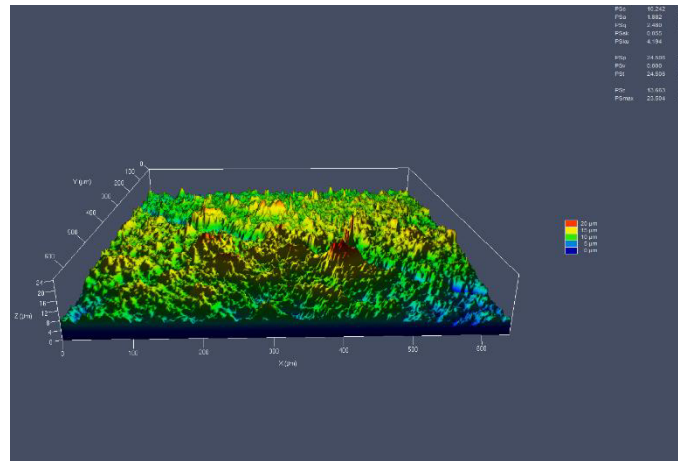


Figura 4.48 Topografía de la superficie en la muestra en acero 15B34 a 900°C durante 15 minutos de oxidación y decapado a 5 minutos.

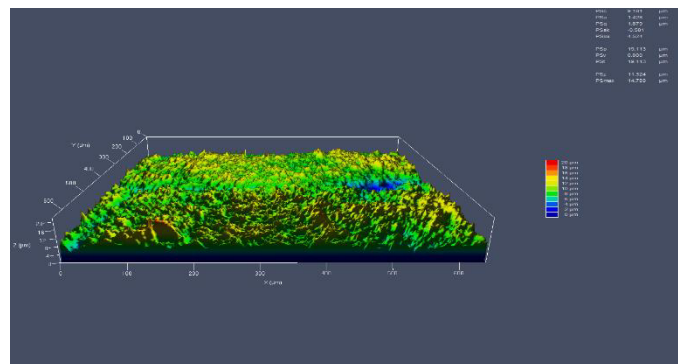


Figura 4.49 Topografía de la superficie en la muestra en acero 24TiBO a 900°C durante 15 minutos de oxidación y decapado a 5 minutos.

CAPITULO 5

CONCLUSIONES

5.1 Conclusiones

1. La temperatura, atmosfera y el tiempo de oxidación, son las variables más importantes a considerar durante los estudios de oxidación a alta temperatura del acero y otros metales y resultan primordialmente para los aceros microaleados con titanio y boro debido a que estas variables afectan gradualmente el crecimiento, composición y características de la capa de óxido.
2. Los aceros microaleados analizados presento una tendencia de oxidación parabólica de acuerdo a la ley propuesta por Wagner.
3. La rapidez de oxidación de los aceros con diferentes contenidos de boro y titanio, sigue un comportamiento de tipo parabólico a las temperaturas típicas del proceso de estampado en caliente. Como era esperado conforme se incrementa la temperatura del proceso las muestras de acero se oxidan más.
4. El contenido de boro en los aceros influye en la rapidez de crecimiento de la capa. Este efecto es notado si se comparan los datos de ganancia en masa o espesor de óxido de los aceros 15B34 y 25TiBo. Se oxida más el que tiene mejor adhesión al sustrato (15B34)
5. En este trabajo también fue encontrado que el Boro afecta la adhesión de la capa de óxido al acero.

6. La capas de óxido se componen principalmente por 3 óxidos diferentes, un oxido compuesto de wüstita ($(\text{Fe},\text{Mn})\text{O}$), magnetita (Fe_3O_4) y hematita (Fe_2O_3). Además, existe la formación de una capa delgada de fayalita Fe_2SiO_4 en la interfase óxido-metal, en la cual se logró detectar la presencia de titanio para los aceros con 0.033 % en peso de este elemento y no así en el que contenía 0.022% en peso.

7. En el acero 15B34 a un temperatura de 800°C se presenta el elemento Cr en ciertas zonas de la capa y presenta grietas por lo tanto reduce la difusión del hierro.

REFERENCIAS

- 1 K. Hulka, F. Hesterkamp and L. Nachtel, "*Processing, Microstructure and Properties of HSLA*".
- 2 H. Karbasian & A.E. Tekkaya; A review on hot stamping; Journal of Materials Processing Technology 210 2103–2118, 2010.
- 3.-S. Maggi & Murgia; Introduction to the metallurgic characteristics of advanced high-strength steel for automobile applications; Welding International September 2008, 610-618. Revista Italiana della Saldatura 2007 (4) 487-495.
4. William D. Callister, Materials Science and Engineering Jr Department of Metallurgical Engineering The University of Utah, 2007. Pag 147-149
- 5.-Matlock, D.K. & Speer, J.G; Third generation of AHSS: Microstructure design concepts. In Proceedings International Conference on Microstructure and Texture in Steels; Haldar, A., Ed.; London: Springer-Verlag, 2009; 185–205.
- 6.- S. Khanna, "Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion", Second edition, ASM International, 2004.
- 7.- Åkerström, P., Wikman, B., Oldenburg, M., 2005. Material parameter estimation for boron steel from simultaneous cooling and compression experiments. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering 13, 1291–1308.
- 8- Speer, J.G.; Matlock, D.K. Recent developments in low-carbon sheet steels. JOM 2002, 54, 19–24.
- 9.- Mahmoud Abbasi, et al; Semi-hot Stamping as an Improved Process of Hot Stamping; Department of Mining and Metallurgy, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran. El sevier 2011.
- 10.-Malek Naderi, Tesis doctoral, "Hot Stamping of Ultra High Strength Steel"; Iran, Nombiembre, 2007.
- 11.- N. Birks, G.H. Meier y F.S. Pettit, "Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals", Segunda edición, Cambridge, 2006.

- 12.- K. Hauffe y A. L. Vierk, "Electrical Conductivity of Zinc Oxide with Added Foreign Oxides", *Phys. Chem.* Vol.196, 1950, pp.160-180.
- 13.- C. Wagner, "Theory of Ordered Mixture Phases III Appearances of Irregularity in Polar Compounds as a Basis for Ion Conduction and Electron Conduction", *Z. Phys. Chem. (B.)*, Vol.22, 1933, pp.181-194.
- 14.- W. J. Moore, "Parabolic Rate Constants and Diffusion Mechanisms in Oxides and Sulfides", *Z. Elektrochemie*, Vol. 63, 1959, pp.794-798
- 15.- S. A. Bradford. "Fundamental of Corrosion in Gases". Department of Mining Metallurgical and Petroleum Engineering, University of Alberta. *Metals Handbook*, Octava edición, pp. 61 a 76.
- 16.- A. D. Smigelskas y E. O. Kirkendall, "Zinc Diffusion in Alpha Brass", *Transactions AIME*, Vol. 171, 1947, pp.130-142.
- 17.- L. B. Pfeil, "The Oxidation of Iron and Steel at High Temperatures", *Journal of Iron and Steel Inst.*, Vol. 119, 1929, pp.501-547, Vol. 123, 1931, pp.237-255.
- 18.- W. H. Vernon, E. I. Akeroyd y E. G. Stroud, "The Anomalous Effect Observed with Zinc", *Journal Institute of Metals*, Vol. 65, 1939, pp.301-329.
- 19.- W. J. Moore y J. K. Lee, "Kinetics of Formation of Oxide. Films on Zinc Foil", *Trans. Faraday Soc.*, Vol.47, 1951, pp.501-508.
- 20.- K. Shimizu, R. C. Furneaux, G. E. Thompson, G. C. Wood, A. Gotch y K. Kobayashi, "On the Nature of "Easy Paths" for the Diffusion of Oxygen in Thermal Oxide Films on Aluminum", *Oxidation of Metals*, Vol.35, Nos. 5/6, 1991, pp. 427-439.
- 21.- W. Seith y T. Heumann, "Diffusion in Metallen", Segunda edición, Springer, Berlin, 1955.
- 22.- O. Kubaschewski y B. E. Hopkins, "Oxidation of Metals and Alloys", segunda edición, Londres, 1962.
- 23.- E.A. Gulbransen and K.F. Andrews, "Kinetics of the oxidation of chromium", *Journal of the electrochemical Society*, Vol. 104, 1957, pp. 334-338.
- 24.- N. B. Pilling y R.E. Bedworth, "The Oxidation of Metals at High Temperatures", *Journal Institute of Metals*, Vol. 29, 1923, pp.529-591.

- 25.- C. Wagner, "Theory of the Tranishing Process", Z. Phys. Chem. (B.), Vol. 21, 1933, pp.25-41.
- 26.- H. J. Engell, "Untersuchungen über Thermodynamik und Zusammensetzung des Wüstits", Archiv. Eisenhüttenwesen, Vol. 28, Num. 2, 1957, pp.109-115.
- 27.- W. Schwenk y A. Rahmel, "Theoretical Considerations on Phase Boundary Reactions and Mass Transfer During the Oxidation of Iron", Oxidation of Metals., Vol. 25, Nos. 5/6 1986, pp.293-303.
- 28.- M. H. Davies, M. T. Simnad y C. E. Birchenall, "On the Mechanism and Kinetics of The Scaling of Iron", Transactions AIME, Journal of Metals, Vol. 3, 1951, pp.889-896.
- 29.- A. B. Winterbottom, "Optical Studies of Metal Surfaces", Journal of Iron and Steel Inst., Vol.165,1950, pp.9-22.
- 30.- K. Heindlhofer y B. M. Larsen, Trans. Amer. Soc. Steel Treat., Vol. 21, 1933, pp.865-895.
- 31.- A. AL OMAR, A. CHENAOUY, R. DKIOUAK, J.M CABRERA Y J.M. PRADO, *Rev. Metal. Madrid* 42 (2006) 103-113.
- 32.- SELLARS, C.M. Technology of Hot Fiat Rolling (Vol. 1). "Microstructural Changes During Hot Working Operations". A Short Course for Engineering and Materials Graduates. Dept. Engineering of Materials. The University of Sheffield (R.U.). 11-23 Sept. 1988.
- 33.- BOTELLA, J. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid, 1996.
- 34.- B. Gardey, S. Bouvier, V. Richard y B. Bacroix, *Mater. Sci. and Eng. A* 400-401 (2005) 136-141.
35. Zhu, K. Oberbillig, C. Musik, C. Loison, Didier. lung, T., "Effect of B and B +Nb on the Bainitic Transformation in Low Carbon Steels". Materials Science and Engineering, Vol A 528, 4222–4231, 2011.
- 36.- Yoozbashi, M.N. Yazdani, S. Wang, T.S., "Design of a New Nanostructured, High-Si Bainitic Steel with Lower Cost Production Materials and Design", Materials and Design, Vol. 32, 3248–3253, 2011.

- 37.- Naderia, M. Ketabchia, M. Abbasia, M. Bleck, W. "Analysis of Microstructure and Mechanical Properties of Different Boron and Non-Boron Alloyed Steels After Being Hot Stamped". *Procedia Engineering*, Vol. 10, 460–465, 2011.
- 38.- H. K. D. H. Bhadeshia y R. W. Honeycombe, "Steels Microstructure and Properties", Tercera edición, Butterworth-Heinemann, 2006.
- 39.- M. Durand, "Microstructure of Steels and Cast Iron", Springer, New York, 2004.
- 40.- G. Krauss, "Steels, Processing, Structure and Performance", ASM International, 2005.
- 41.- E. J. Janitsky and M. Baeyertz, "Metals Handbook", American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1939, pp. 515-518.
- 42.- K. W. Fröhlich, *Z. Metallkunde*, Vol.28, 1936, pp.368.
- 43.- R. Y. Chen y W. Y. D. Yuen, "Examination of Oxide Scales of Hot Rolled Steel Products", *ISIJ International*, Vol. 45, Num.1, 2005, pp.52-59.
- 44.- T. Fukagawa, H. Okada y Y. Maehara, "Mechanism of Red Scale Defect Formation in Si-added Hot-rolled Steel Sheets", *ISIJ International*. Vol. 34, Num. 11, 1994, pp. 906-911.
- 45.- T. Amano, K. Yamada, M. Okazaki, M. Takeda y T. Onishi, *Materials*, "High Temperature Oxidation of Fe-3Si Alloy", *Science Forum*, Vols. 461-464, 2004, pp. 169-174.
- 46.- T. Ishitsuka, Y. Inoue y H. Ogawa, "Effect of Silicon on the Steam Oxidation Resistance of a 9%Cr Heat Resistant Steel", *Oxidation of Metals.*, Vol. 61, Nos. 1/2, 2004, pp.125-142.
- 47.- L. Suárez, P. Rodríguez-Calvillo, Y. Houbaert y R. Colás, "Oxidation of Ultra Low Carbon and Silicon Bearing Steels", *Corrosion Science*, Vol.52, 2010, pp.2044–2049.
- 48.- P. J. Szabó y E. Dénes, "SEM-EDS Investigation of Scale Formation on Low Carbon, Low Alloy Steel" *Mikrochim. Acta*, Vol. 132, 2000, pp. 345-348.
- 49.- Seminario Advanced High Strength Steels For Automotive – Basic Theory and Application, Bilbao, España, Abri 2013.

50.- Berglund, G., 2008. The history of hardening of boron steel in northern Sweden. In: 1st International Conference on Hot Sheet Metal Forming of High-Performance Steel, Kassel, Germany, pp. 175–177.

51.-J.Ramirez 2012 Efecto de la temperatura de revenido en la resistencia a la oxidación a alta temperatura de un hierro blanco al alto cromo para rodillos de laminación.

52.- I. Svedung y N.-G. Vannerberg, "The influence of Silicon on the oxidation properties of iron", Corrosion Science, Vol. 14, 1974, pp. 391-399.

BIBLIOGRAFIA

Jorge Luis Gutierrez Platas

Candidato al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

Tesis: Oxidación a alta temperatura con contenidos de titanio y boro para aplicaciones del proceso estampado en caliente.

El Ing. Jorge Luis Gutierrez Platas nació el 26 septiembre de 1987, es hijo del Ing. Jorge Luis Gutierrez González y la Sra. Olga Lidia Platas Ledezma, Curso sus estudios en la Facultad Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León y obtuvo el grado de Ing. En Materiales en el 2010 y comienza la Maestría en Administración Industrial y de Negocios con Orientación en Producción y Calidad en el 2011. Laboró en la industria del ramo eléctrico del 2005 al 2011. En el 2012 comienza Maestría en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

El Ing. Jorge Luis Gutierrez Platas tiene experiencia en el área proceso de manufactura, área de calidad, ramo eléctrico y en oxidación a alta temperatura.

LISTA DE TABLAS

<i>Tabla 3.1 Composición química del acero microaleado con los contenido de titanio y boro.....</i>	<i>33</i>
<i>Tabla 4.1 Dureza de los diferentes materiales.....</i>	<i>43</i>
<i>Tabla 4.2 Incrementos de espesor (μm) respecto al tiempo de cada acero 25TiBO.....</i>	<i>44</i>
<i>Tabla 4.3 Incrementos de espesor (μm) respecto al tiempo de cada acero 15B34.....</i>	<i>44</i>
<i>Tabla 4.4 Incrementos de espesor (μm) respecto al tiempo de cada acero 15B34.....</i>	<i>44</i>
<i>Tabla 4.5 Coeficiente de oxidación parabólico (K_p) para los diferentes aceros estudiados.....</i>	<i>47</i>

LISTA DE FIGURAS

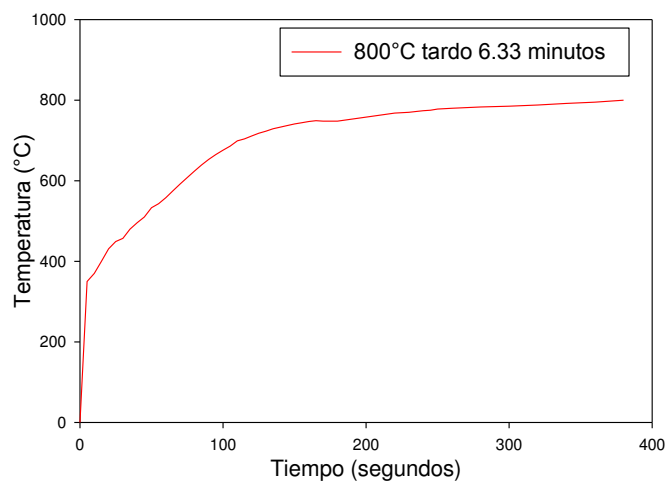
<i>Figura 2.1 Comparación en aceros convencionales y aceros microaleados</i>	<i>4</i>
<i>Figura 2.2 Proceso de estampado en caliente</i>	<i>6</i>
<i>Figura 2.3 Etapas de la formación de óxidos a alta temperatura</i>	<i>7</i>
<i>Figura 2.4 Diagrama Ellingham-Richardson para diversos óxidos en función de la temperatura.....</i>	<i>9</i>
<i>Figura 2.5 Óxido tipo “n” ejemplo óxido de zinc (ZnO)</i>	<i>11</i>
<i>Figura 2.6 Óxido semiconductor tipo “p”, óxido de níquel</i>	<i>12</i>
<i>Figura 2.7 Mecanismos de desplazamiento de difusión.....</i>	<i>14</i>
<i>Figura 2.8 Acero 25TiBO presentes las fases en la capa de óxido, los defectos, grietas</i>	<i>16</i>
<i>Figura 2.9 Representación gráfica de los diferentes tipos de crecimiento de óxido como función del tiempo de oxidación.</i>	<i>17</i>
<i>Figura 2.10 Diagrama de formación de óxido de acuerdo a la teoría de Wagner.</i>	<i>21</i>
<i>Figura 2.11 Sección del diagrama de fases hierro-oxígeno</i>	<i>23</i>
<i>Figura 2.12 Mecanismo de oxidación del hierro por encima de 570°C</i>	<i>24</i>
<i>Figura 3.0. Diagrama esquemático del procedimiento experimental de esta investigación la experimentación.....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 3.1 Fotografía de una placa típica de acero microaleado con titanio y boro.</i>	<i>32</i>
<i>Figura 3.2 Dimensión de los especímenes para las pruebas.....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 3.3 Microscopio óptico para estudio de las muestras.....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 3.4 Matriz de experimentos para la cinética de oxidación en horno tipo mufla.</i>	<i>35</i>
<i>Figura 3.5 Horno de tipo mufla utilizado para la pruebas de oxidación.</i>	<i>36</i>
<i>Figura 3.6 Ejemplo rampa de calentamiento.....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 3.7 Difractómetro marca Bruker D8 Advanced.....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 3.8 Cortadora STRUERS ACCUTAN.....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 3.9 Imagen a) microscopio electrónico de barrido, y el b) evaporador.....</i>	<i>40</i>

<i>Figura 4.1 Imágenes de microscopía óptica de los aceros, se aprecian la fase ferrita (tono claro) y perlita (tono oscuro) en los diferentes aceros a) acero 25 TiBO, b) acero 15B34, y c) acero 24 TiBO.</i>	<i>42</i>
<i>Figura 4.2 Cinética de crecimiento de óxidos en acero microaleado 25 TiBO.</i>	<i>45</i>
<i>Figura 4.3 Cinética de crecimiento de óxidos en acero microaleado 15B34</i>	<i>46</i>
<i>Figura 4.4 Cinética de crecimiento de óxidos en acero microaleado 24TiBO</i>	<i>46</i>
<i>Figura 4.5 Porcentaje en peso de boro presente en la matriz</i>	<i>48</i>
<i>Figura 4.6 Espectro de difracción de rayos-X de la muestras 800 y 900°C durante 15 minutos en el acero 25TiBO-(0.0040%wtB) y (0.0033%wtTi)</i>	<i>50</i>
<i>Figura 4.7 Espectro de difracción de rayos-X de la muestra 800 y 900°C durante 15 minutos en el acero 15B34 (0.0020%wtB) y (0.0033%wtTi)</i>	<i>50</i>
<i>Figura 4.8 Espectro de difracción de rayos-X de la muestra 800 y 900°C durante 15 minutos en el acero 24TiBO (0.0004%wtB) y (0.0022%wtTi)</i>	<i>51</i>
<i>Figura 4.9 Micrografía de MEB obtenida de la muestra 25TiBO oxidada a 800°C durante 15 minutos.</i>	<i>52</i>
<i>Figura 4.10 Espectro de composición química zona P1 en la Figura 4.9</i>	<i>53</i>
<i>Figura 4.11 Espectro de composición química zona P2 en la Figura 4.9</i>	<i>53</i>
<i>Figura 4.12 Espectro de composición química zona P3 en la Figura 4.9</i>	<i>54</i>
<i>Figura 4.13 Mapeo de rayos-X de concentración de elementos en el acero 25TiBO oxidado a 800°C.</i>	<i>54</i>
<i>Figura 4.14 Micrografía de MEB obtenida de la muestra de acero 15B34 oxidado a 800°C durante 15 minutos.</i>	<i>57</i>
<i>Figura 4.15 Espectro de composición química de la zona P1 en la Figura 4.14</i>	<i>57</i>
<i>Figura 4.16 Espectro de composición química de la zona P2 en la Figura 4.14</i>	<i>58</i>
<i>Figura 4.17 Espectro de composición química de la zona P3 en la Figura 4.14</i>	<i>58</i>
<i>Figura 4.18 Mapeo de rayos-X de concentración de elementos en el acero 15B34 oxidado a 800°C.</i>	<i>59</i>
<i>Figura 4.19 Micrografía de MEB obtenida de la muestra 24TiBO oxidada a 800°C durante 15 minutos.</i>	<i>60</i>
<i>Figura 4.20 Espectro de composición química en la zona P1 en la Figura 4.19.</i>	<i>60</i>
<i>Figura 4.21 Espectro de composición química en la zona P2 en la Figura 4.19</i>	<i>61</i>
<i>Figura 4.22 Espectro de composición química en la zona P3 en la Figura 4.19</i>	<i>61</i>

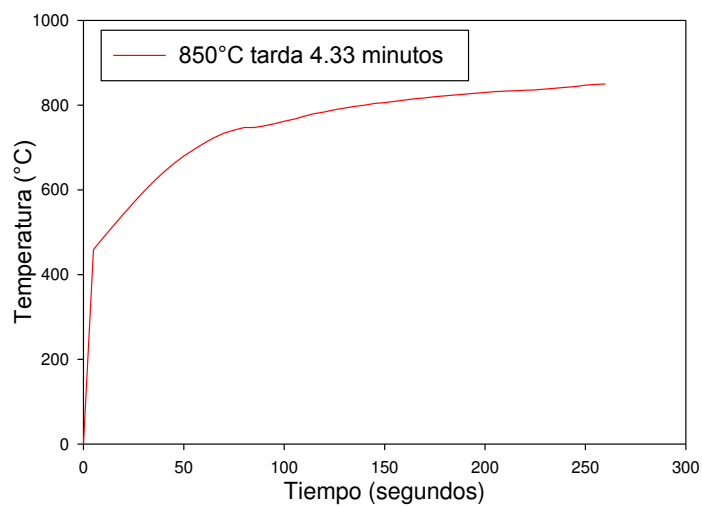
<i>Figura 4.23 Mapeo de elementos de rayos-X de concentración de elementos en el acero 24TiBO oxidado a 800°C durante 15 minutos</i>	<i>62</i>
<i>Figura 4.24 Micrografía de MEB obtenida de la muestra de acero 25TiBO oxidado a 900° C durante 15 minutos</i>	<i>63</i>
<i>Figura 4.25 Espectro de composición química de la zona P1 en la Figura 4.24 ...</i>	<i>64</i>
<i>Figura 4.26 Espectro de composición química de la zona P2 en la Figura 4.24 ...</i>	<i>64</i>
<i>Figura 4.27 Espectro de composición química de la zona P3 en la Figura 4.24 ...</i>	<i>65</i>
<i>Figura 4.28 Mapeo de rayos-X de concentración de elementos presentes en el acero 25TiBO oxidado a 900° C.....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 4.29 Micrografía de MEB obtenida de la muestra 15B34 oxidada a 900°C durante 15 minutos.....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 4.30 Espectro de composición química en la zona P1 en la Figura 4.29 ...</i>	<i>68</i>
<i>Figura 4.31 Espectro de composición química en la zona P2 en la Figura 4.29 ...</i>	<i>68</i>
<i>Figura 4.32 Espectro de composición química en la zona P3 en la Figura 4.29 ...</i>	<i>69</i>
<i>Figura 4.33 Mapeo de elementos de rayos-X de concentración de elementos en el acero 15B34 oxidado a 900°C durante 15 minutos.</i>	<i>69</i>
<i>Figura 4.34 Micrografía de MEB obtenida de la muestra 24TiBO oxidada a 900°C durante 15 minutos.....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 4.35 Espectro de composición química en la zona P1 en la Figura 4.34 ...</i>	<i>71</i>
<i>Figura 4.36 Espectro de composición química en la zona P2 en la Figura 4.34 ...</i>	<i>72</i>
<i>Figura 4.37 Espectro de composición química en la zona P3 en la Figura 4.34 ...</i>	<i>72</i>
<i>Figura 4.38 Mapeo de elementos de rayos-X de concentración de elementos en el acero 24TiBO oxidado a 900°C durante 15 minutos.</i>	<i>73</i>
<i>Figura 4.39 Espesores de la capa de fayalita en relación al contenido de boro y titanio en los aceros.</i>	<i>73</i>
<i>Figura 4.40 Porcentaje de magnetita nucleada en wüstita.....</i>	<i>74</i>
<i>Figura 4.41 Curva de decapado del acero 25TiBO a 800° y 900°C durante 15 minutos de oxidación en un tiempo de decapado de 5 minutos.....</i>	<i>75</i>
<i>Figura 4.42 Curva de decapado del acero 15B34 a 800° y 900°C durante 15 minutos de oxidación en un tiempo de decapado de 5 minutos.....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 4.43 Curva de decapado del acero 24TiBO a 800° y 900°C durante 15 minutos de oxidación en un tiempo de decapado de 5 minutos.....</i>	<i>76</i>

<i>Figura 4.44 Topografía de la superficie en la muestra en acero 25TiBO a 800°C durante 15 minutos de oxidación y decapado a 5 minutos.....</i>	<i>77</i>
<i>Figura 4.45 Topografía de la superficie en la muestra en acero 15B34 a 800°C durante 15 minutos de oxidación y decapado a 5 minutos.....</i>	<i>78</i>
<i>Figura 4.47 Topografía de la superficie en la muestra en acero 25TiBO a 900°C durante 15 minutos de oxidación y decapado a 5 minutos.....</i>	<i>78</i>
<i>Figura 4.48 Topografía de la superficie en la muestra en acero 15B34 a 900°C durante 15 minutos de oxidación y decapado a 5 minutos.....</i>	<i>79</i>
<i>Figura 4.49 Topografía de la superficie en la muestra en acero 24TiBO a 900°C durante 15 minutos de oxidación y decapado a 5 minutos.....</i>	<i>79</i>

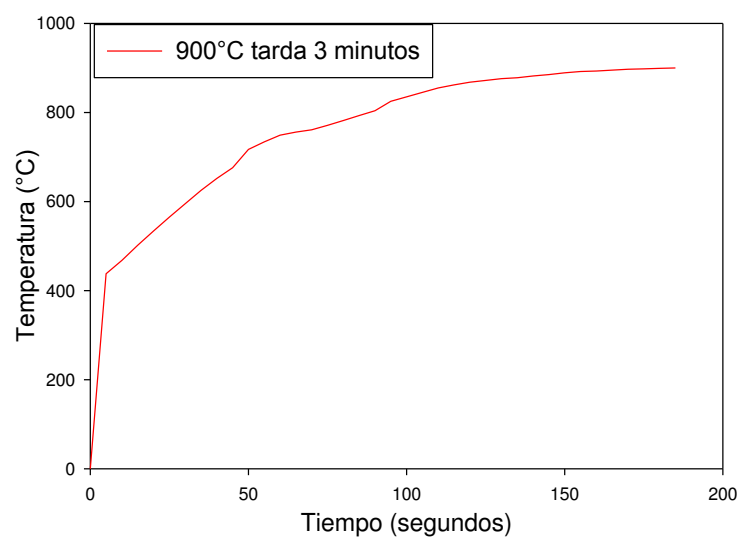
APENDICE A



A.1 Rampa de calentamiento a temperatura de 800°C.

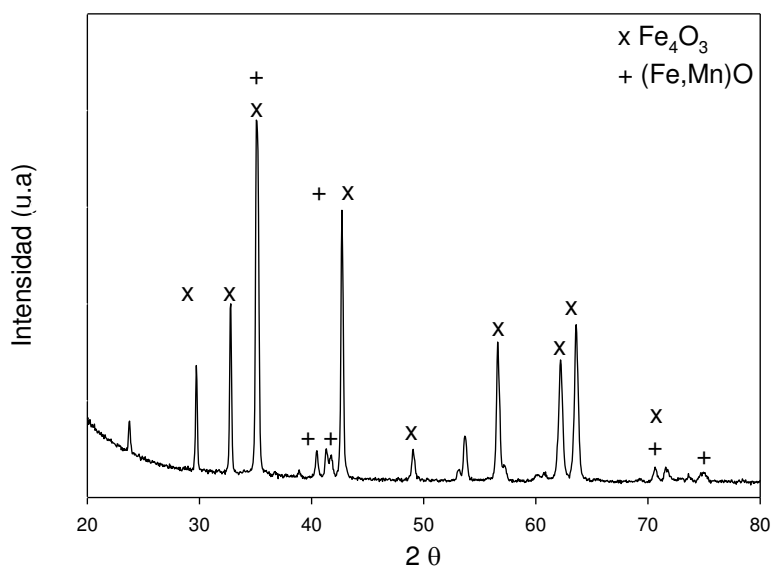


A.2 Rampa de calentamiento a temperatura de 850°C.

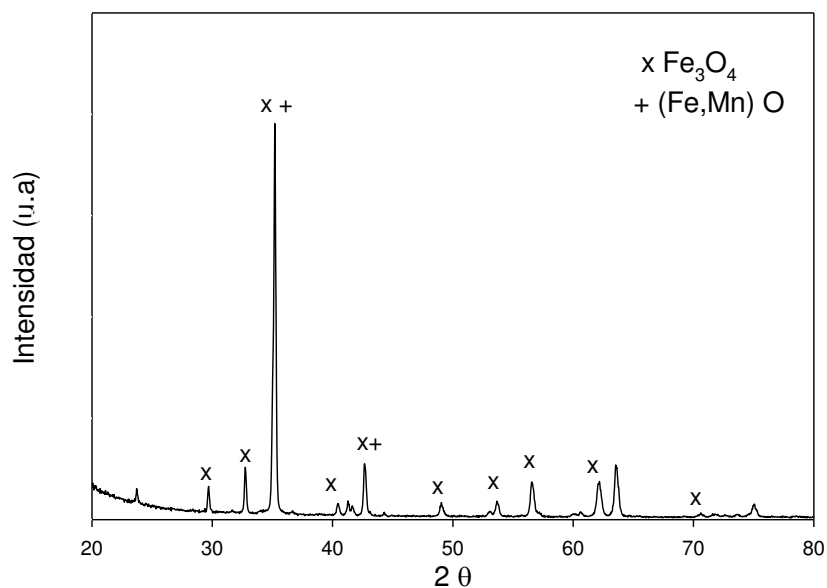


A.3 Rampa de calentamiento a temperatura de 900°C.

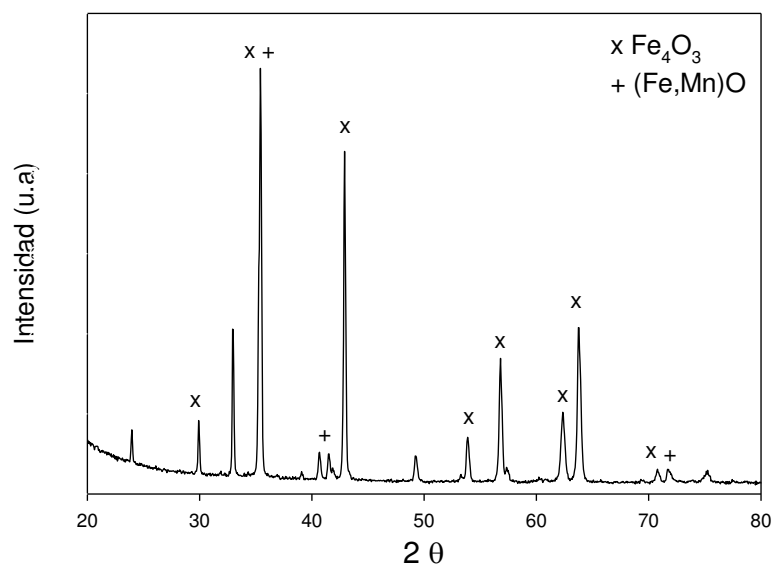
APENDICE B



B. 1 Espectro de difracción de rayos-X de la muestra a 850°C durante 15 minutos en un acero 25TiBO (0.0040%wtB) y (0.0033%wt Ti).

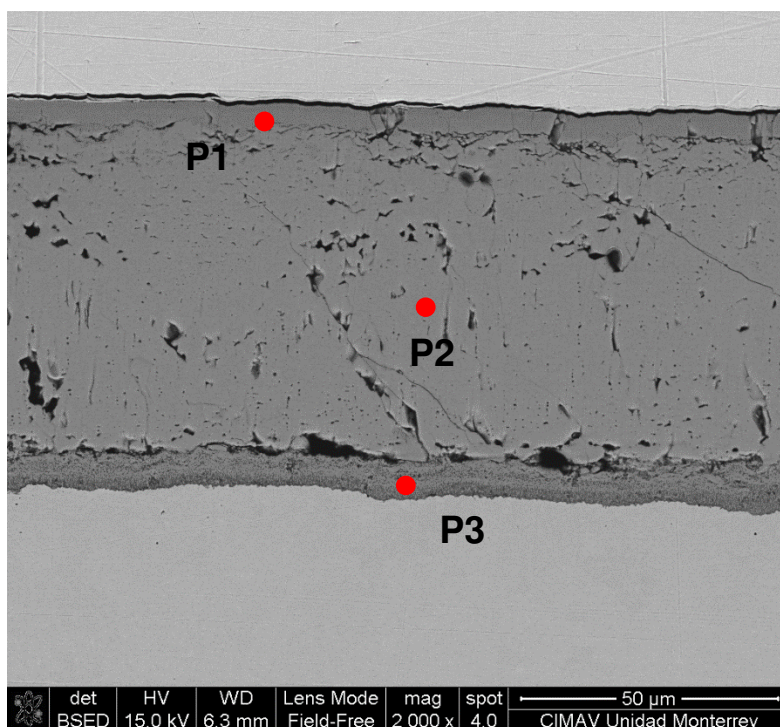


B. 2 Espectro de difracción de rayos-X de la muestra a 850°C durante 15 minutos en un acero 15B34 (0.0020%wtB) y (0.0033%wt Ti).

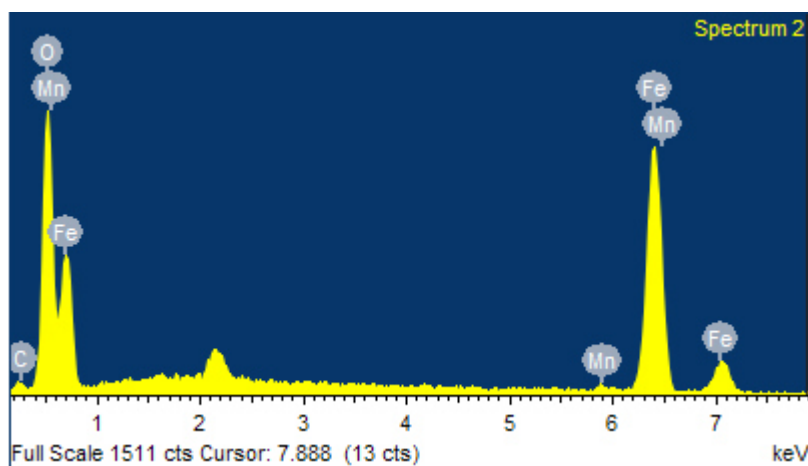


B. 3 Espectro de difracción de rayos-X de la muestra a 850°C durante 15 minutos en un acero 24TiBO (0.0004%wtB) y (0.0022%wtTi)

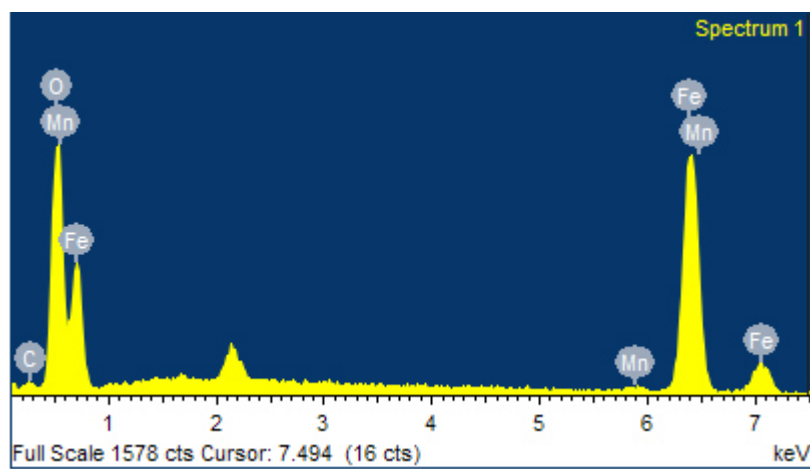
APENDICE C



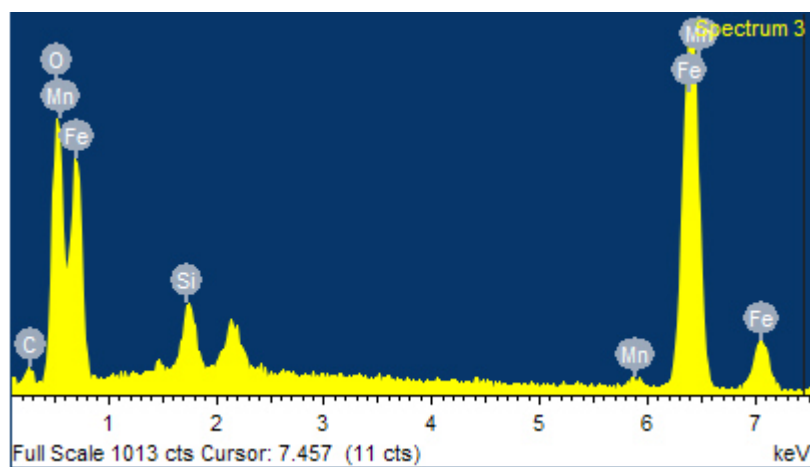
C.1 Micrografía de MEB obtenida de la muestra 25TiBO oxidada a 850°C durante 15 minutos.



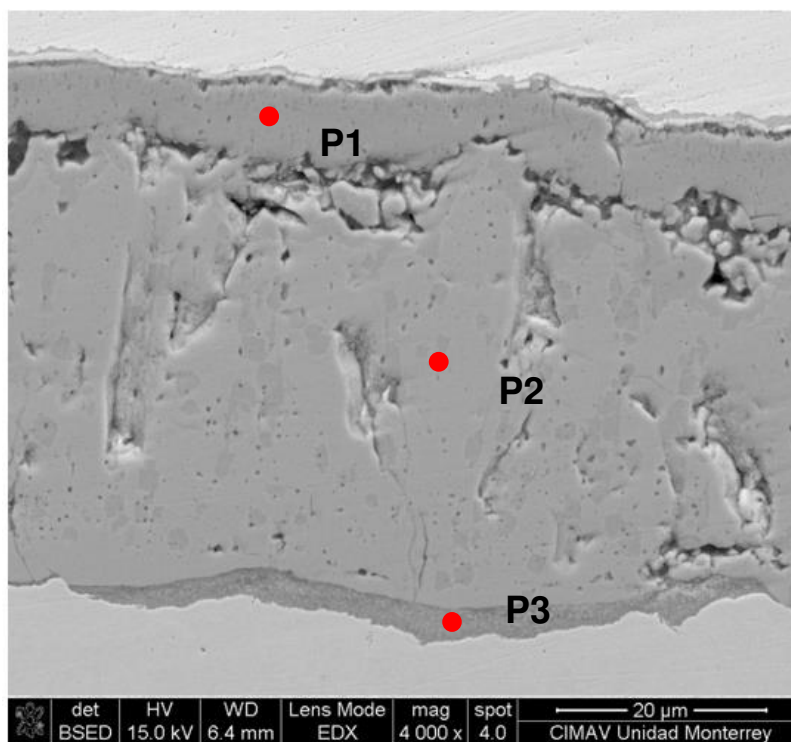
C.2 Espectro de composición química en la zona P1 en la figura C.1



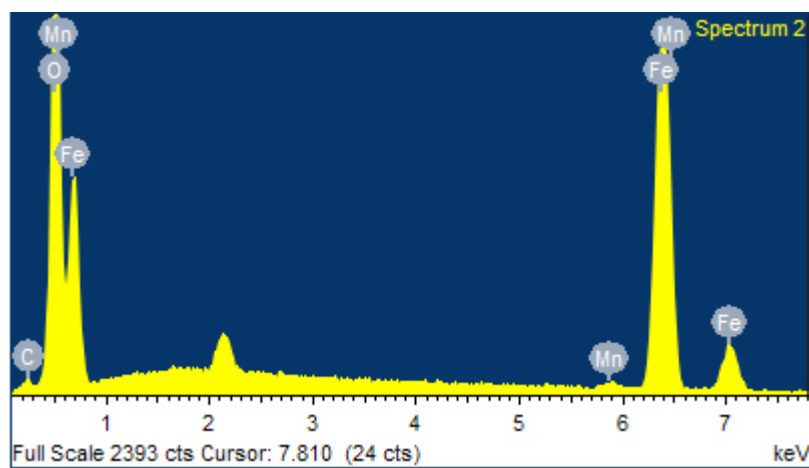
C.3 Espectro de composición química en la zona P2 en la figura C.1



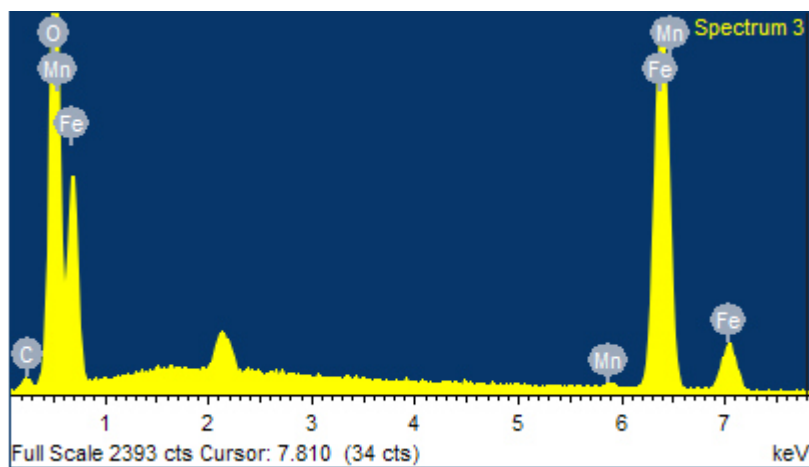
C.4 Espectro de composición química en la zona P3 en la figura C.1



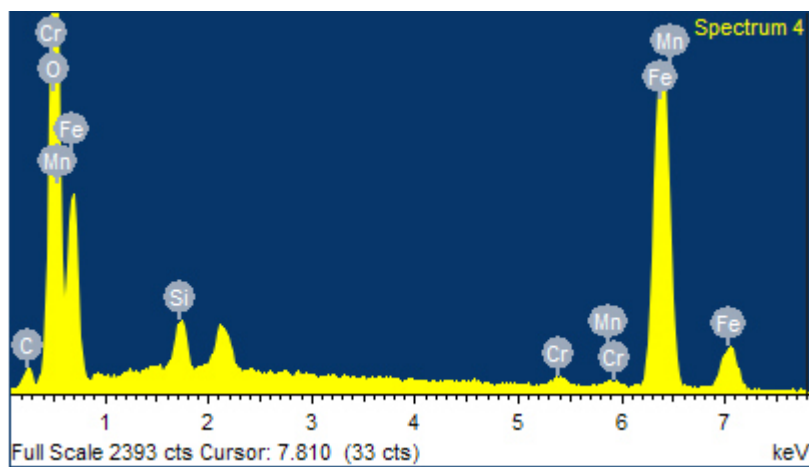
C.5 Micrografía de MEB obtenida de la muestra 15B34 oxidada a 850°C durante 15 minutos.



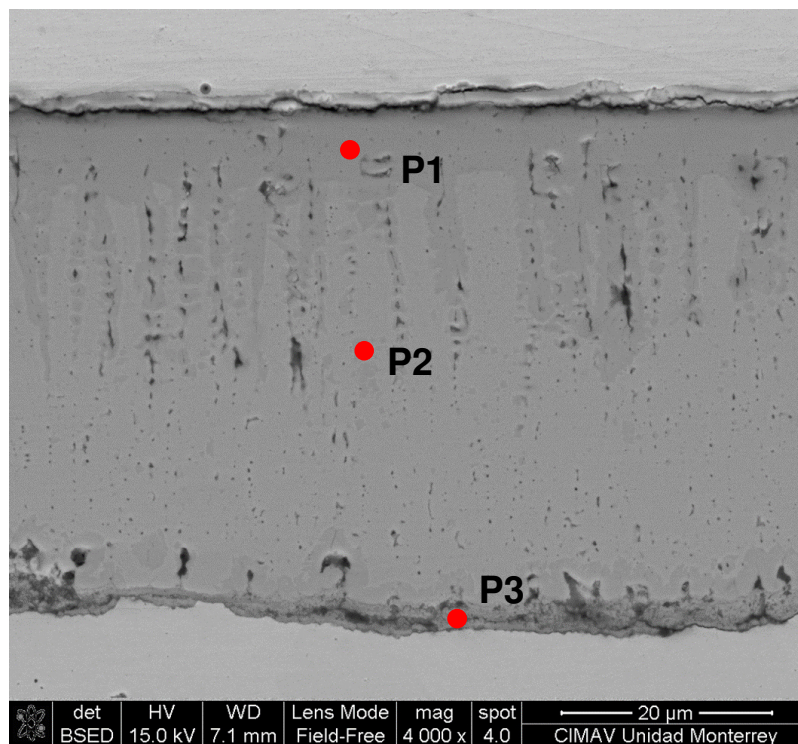
C.6 Espectro de composición química en la zona P1 en la figura C.5



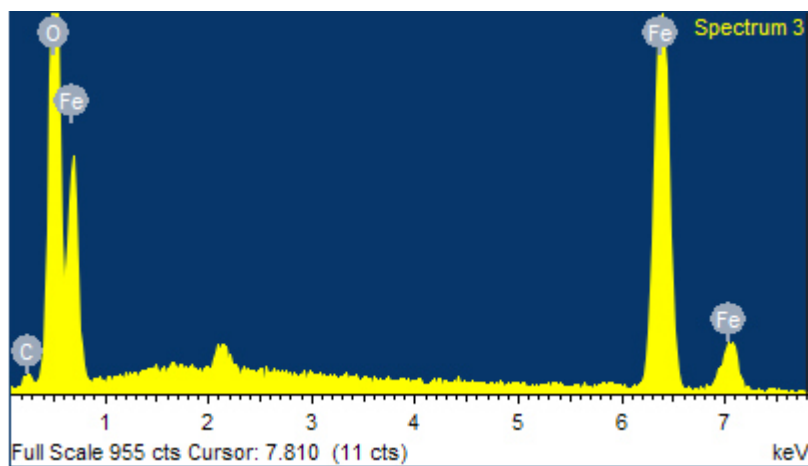
C.7 Espectro de composición química en la zona P2 en la figura C.5



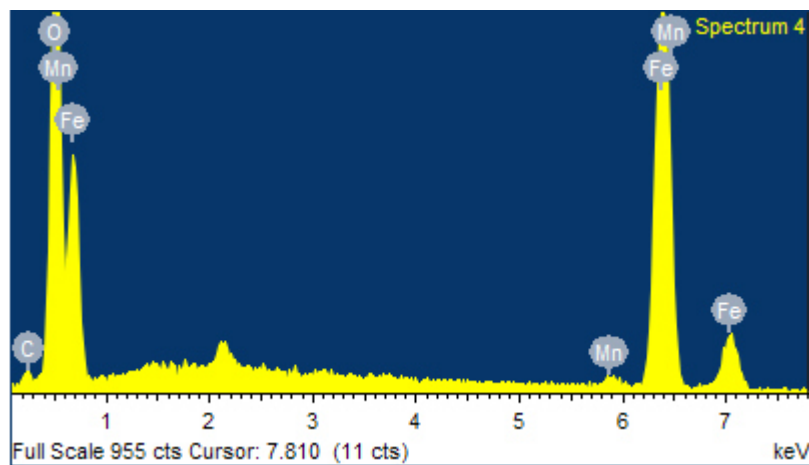
C.8 Espectro de composición química en la zona P3 en la figura C.5



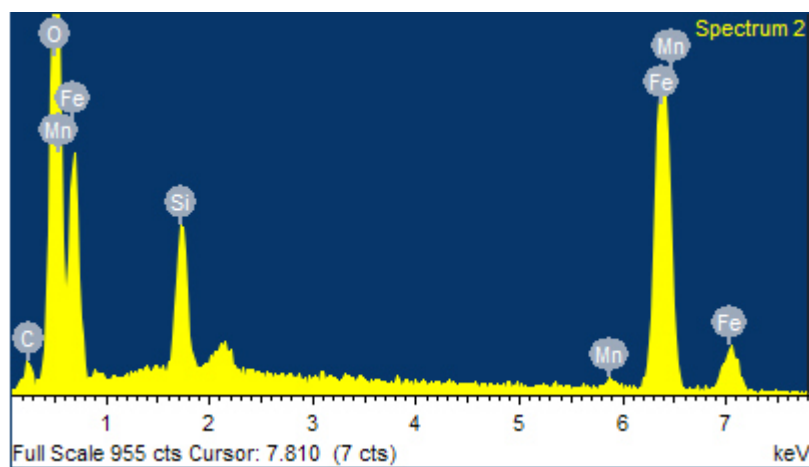
C.9 Micrografía de MEB obtenida de la muestra 24TiBO oxidada a 850°C durante 15 minutos.



C.10 Espectro de composición química en la zona P1 en la figura C.9

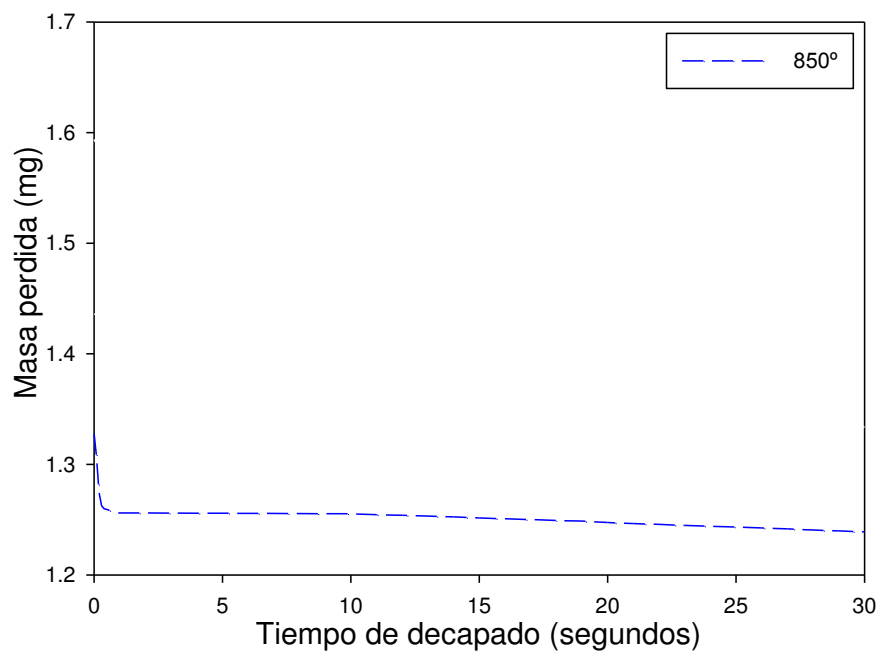


C.11 Espectro de composición química en la zona P2 en la figura C.9

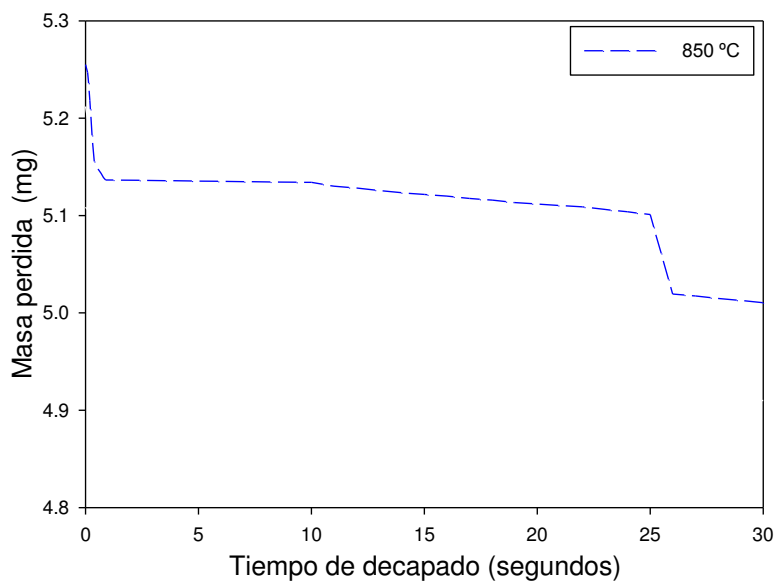


C.12 Espectro de composición química en la zona P3 en la figura C.9

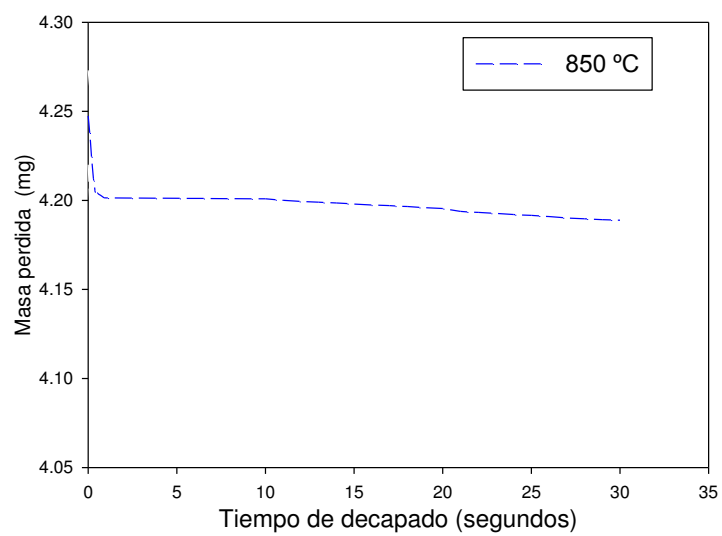
APENDICE D



D.1 Curva de decapado del acero 25TiBO a 850°C durante 15 minutos de oxidación en un tiempo de decapado de 5 minutos.

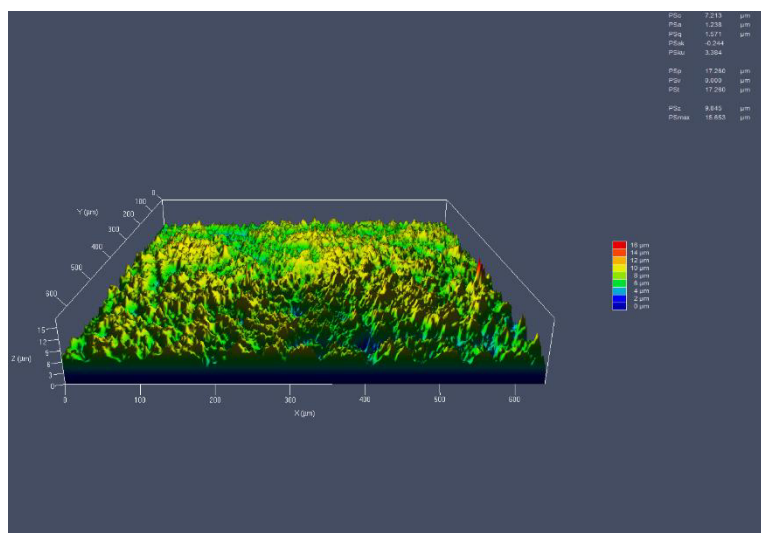


D.2 Curva de decapado del acero 15B34 a 850°C durante 15 minutos de oxidación en un tiempo de decapado de 5 minutos.

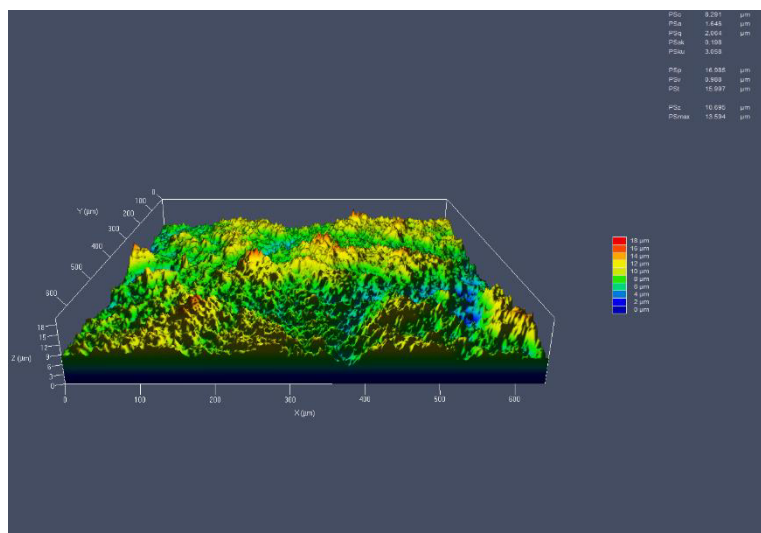


D.3 Curva de decapado del acero 24TiBO a 850°C durante 15 minutos de oxidación en un tiempo de decapado de 5 minutos.

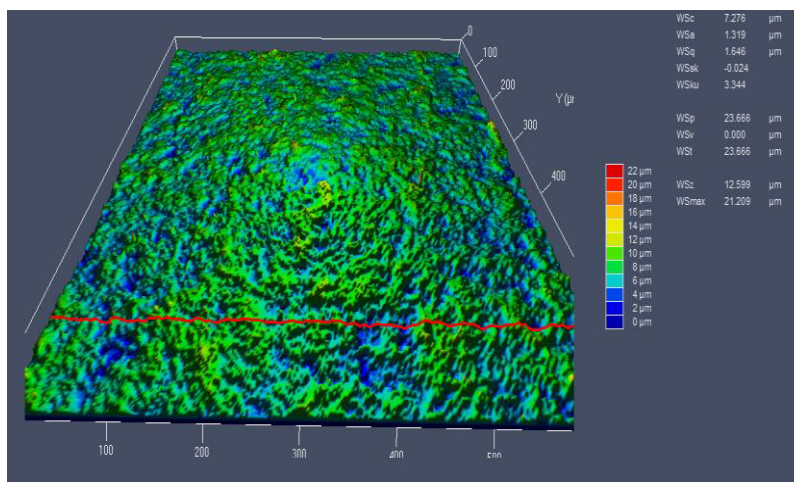
APENDICE E



E.1 Topografía de la superficie en la muestra en acero 25TiBO a 850°C durante 15 minutos de oxidación y decapado a 5 minutos.



E.2 Topografía de la superficie en la muestra en acero 15B34 a 850°C durante 15 minutos de oxidación y decapado a 5 minutos.



E.3 Topografía de la superficie en la muestra en acero 24TiBO a 850°C durante 15 minutos de oxidación y decapado a 5 minutos.